

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves DOUCET

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud

1^{re} THÈSE. — Sur la Cryoscopie de précision des Acides molybdiques
et des paramolybdates.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juillet 1942, devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS, *Président.*

CABANNES }
VAVON } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **DOUCET.**

Prénom : **Yves.**

Date de la soutenance : 2 juillet 1942.

Numéro d'ordre : 2868.

DOUCET (Yves). — Sur la Cryoscopie de précision des Acides molybdiques et des paramolybdates. — Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 106 p.

Th. Sc. phys. Paris, 1942. N° 2868.

DOUCET (Yves). — Sur la Cryoscopie de précision des Acides molybdiques et des paramolybdates. — Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 106 p.

Th. Sc. phys. Paris, 1942. N° 2868.

DOUCET (Yves). — Sur la Cryoscopie de précision des Acides molybdiques et des paramolybdates. — Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 106 p.

Th. Sc. phys. Paris, 1942. N° 2868.

DOUCET (Yves). — Sur la Cryoscopie de précision des Acides molybdiques et des paramolybdates. — Paris, Jouve et C^{ie}, 1942, in-8°, 106 p.

Th. Sc. phys. Paris, 1942 N° 2868.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves DOUCET

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud

1^{re} THÈSE. — Sur la Cryoscopie de précision des Acides molybdiques
et des paramolybdates.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juillet 1942, devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS, *Président.*

CABANNES
VAVON } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires . . M. MOLLIARD.
M. CH. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.



<i>Professeurs honoraires</i>	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	CH. FABRY.	CARTAN.
	DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
	LESPICAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
	VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
	PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
	LAPIQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ.	T	Zoologie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
L. BLARINGHEM.	T	Botanique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
G. JULIA.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	G. RIBAUD.	T Hautes températures.
C. MAUGUIN.	T	Minéralogie.	CHAZY	T Mécanique rationnelle
A. DENJOY	T	Géométrie supérieure.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CROZE	Recherches physiques.
G. BRUHAT	T	Physique.	DUPONT.	T Théories chimiques.
E. DARMOIS.	T	Enseignement de Physique.	VALIRON	T Calcul différentiel et intégral.
A. DEBIERNE	T	Physique générale et Radioactivité.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.	T	Physique (P. C. B.).	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER.	T	Chimie physique.	F. PERRIN.	Théories physiques.
M. JAVILLIER.	T	Chimie biologique.	VAVON	T Analyse et mesures chimiq.
Henri VILLAT.	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Ch. JACOB.	T	Géologie.	CHATTON.	T Biologie maritime.
P. PASCAL.	T	Chimie générale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET.	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	J. BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON.	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES	T Recherches physiques.
PAUTHENIER.		Physique (P. C. B.).	GRASSÉ.	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
De BROGLIE.	T	Théories physiques.	PRÉVOST	Chimie organique.
CHRÉTIEN.		Optique appliquée.	BOULIGAND.	Mathématiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.	WYART.	Minéralogie.
COMBES.	T	Physiologie végétale.	TEISSIER	Zoologie.
GARNIER	*T	Application de l'analyse à la géométrie.	MANGENOT	Biologie végét. (P. C. B.).
PÉRÈS.		Mécanique rationnelle.	P. AUGER.	Physique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	MONNIER	Physiologie générale.
			PIVETEAU	Géologie.
			ROCARD	Physique.
			H. CARTAN.	Calcul différentiel.
			SCHAEFFER.	T Physiologie générale.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBRICK

A MONSIEUR LE PROFESSEUR E. DARMOIS

En témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS

SUR LA CRYOSCOPIE DE PRÉCISION

DES

ACIDES MOLYBDIQUES ET DES PARAMOLYBDATES

INTRODUCTION

L'origine de notre travail est la thèse de Muller (1937), sur « L'abaissement des points d'eutexie ».

Nous nous faisons un devoir de rendre à la mémoire de ce jeune savant, glorieusement tombé au champ d'honneur en juin 1940, un hommage ému et reconnaissant.

Pour perfectionner la méthode qu'il avait si heureusement inaugurée, il nous fallait chercher quels étaient les procédés de la cryoscopie de précision. Or, nous n'avons rien trouvé dans la bibliographie française, depuis les travaux de Raoult. Cependant, les progrès ont été tels, qu'il n'y a plus rien de commun entre la technique actuelle et celle de son illustre fondateur.

Nous avons cru bon, dans la première partie, de tracer les grandes lignes de cette évolution.

La deuxième partie est relative à la construction et à l'utilisation d'un cryoscope moderne utilisant un couple thermo-électrique et permettant l'étude des solutions aqueuses.

Grâce à certaines modifications, il a été possible de l'adapter à l'usage d'un eutectique comme solvant cryoscopique, suivant l'idée de Muller. C'est l'objet de la troisième partie.

Enfin, l'étude en solution aqueuse de différents sels, nous a conduit à utiliser un interféromètre et à préciser, dans une quatrième partie, la théorie de son fonctionnement et son mode d'emploi nouveau, en lumière hétérogène.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Sorbonne, sous la direction de M. E. DARMOIS. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer, ici, toute ma vive reconnaissance, non seulement pour ses conseils éclairés qui m'ont continuellement guidé, mais encore pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail, et l'attention avec laquelle il l'a suivi.

J'adresse aussi à M. BEDEAU, tous mes remerciements, pour les facilités matérielles qu'il m'a toujours accordées.

Enfin, je dois toute ma gratitude au Centre national de la Recherche Scientifique, dont les libéralités m'ont permis d'effectuer ce travail dans de très bonnes conditions.

L'ÉVOLUTION DE LA CRYOSCOPIE

I. — LES PRÉCURSEURS

(De 1788 à 1878.)

1^o Blagden (1748-1820).

En 1788, Sir Charles BLAGDEN, médecin de l'Armée, secrétaire de la « Royal Society », poursuit ses études sur la solidification du mercure. Pour expliquer certaines de ses expériences, et aussi parce que « c'est un curieux sujet de recherches », il porte son attention sur le refroidissement de l'eau au dessous de son point de congélation (1). Il trouve d'abord que ce phénomène, connu pour les eaux souillées, existe aussi pour l'eau pure. Un fait semblable existe pour les solutions aqueuses. Mais alors, dit-il, « On sait que les différentes substances se mélangeant à l'eau, ont le pouvoir d'abaisser son point de congélation d'un plus ou moins grand nombre de degrés. »

Il est donc amené à se demander dans quelles conditions l'addition de substances solubles abaisse le point de congélation de l'eau, pris à l'état d'agitation (1 *bis*). Il mélange l'eau et le sel dans un rapport connu, par exemple 8 parties d'eau pour 1 partie de sel, et plonge le récipient dans un mélange réfrigérant de sel et de neige. Il discute des différentes façons de provoquer, alors, la congélation et trouve que la meilleure méthode est celle de l'apport d'un cristal de glace. Il étudie ainsi 8 sels minéraux, des mélanges de sels, des acides, des bases, et l'alcool éthylique. Supposant exacte une mesure par-

ticulière, généralement la plus concentrée, il calcule ce que seraient les autres dans l'hypothèse d'une loi de proportionnalité.

On ne peut qu'admirer la valeur de ses résultats, si on se place à l'époque où il travaillait, qui est celle de l'enfance des méthodes expérimentales. C'est à juste titre que la loi de proportionnalité de l'abaissement de température à la concentration porte le nom de Blagden.

Cependant la notion de température de congélation « à l'état d'agitation » demandait à être précisée.

2° Despretz (1791-1863).

Il fallut pour cela attendre près de 50 ans. En 1837, César DESPRETZ, professeur à la Sorbonne, reprend les travaux de Blagden et écrit (2) : « Si on ajoute un cristal dans le liquide, il se congèle à une température bien déterminée, toujours la même, et qui est identique à celle de fusion. » Dans ces conditions « si on prend la température telle que nous l'avons définie, alors on trouve que les abaissements réels sont à peu près proportionnels aux quantités de substances dissoutes. »

Comme BLAGDEN, DESPRETZ n'étudie que des solutions salines : carbonates et chlorures. De même, Louis DUFOUR (1832-1892) dont les quelques travaux n'ont pas fait avancer la question (3).

3° Rüdorff (1832-1902).

Vingt-cinq ans plus tard, le Dr Friedrich RÜDORFF, qui semble ignorer les travaux de Blagden, découvre à nouveau la loi. Il établit (4) entre l'abaissement c et le poids M de substance dissoute dans 100 g. d'eau la relation $c = h \cdot M$, h étant une constante qui vaut, par exemple, 0,6, pour NaCl si M est inférieure à 14 %. (Le nombre théorique, connu aujourd'hui serait 0,637).

Sa méthode expérimentale, qui sera reprise par RAOULT, consiste à mettre dans 100 à 300 g. d'eau un poids connu du

corps à étudier, à refroidir cette solution à une température inférieure de 1 ou quelques degrés à la température de congélation attendue, puis de faire cesser la surfusion par une parcelle de glace.

4^o De Coppet (1841-1911).

Reprenant cette méthode et l'étude des sels minéraux, Louis-Casimir DE COPPET confirme les résultats de son prédécesseur (5). Mais il a l'idée de multiplier le rapport de l'abaissement au poids du sel dissous, par la masse moléculaire du sel. Il obtient ainsi l'abaissement de température théorique correspondant au cas fictif où une molécule-gramme du sel serait dissoute dans 100 g. d'eau. C'est ce qu'il appelle « l'abaissement atomique ». Or il remarque que cet abaissement est à peu près constant pour un même type de sel. Il donne, par exemple, 34^o5 pour les halogénures alcalins.

II. — LA PÉRIODE DE RAOULT

(De 1878 à 1899.)

1^o Raoult (1830-1901).

La grande figure de la cryoscopie est celle de son fondateur François-Marie RAOULT, qui, comme professeur puis doyen de la Faculté des sciences de Grenoble, consacra à son œuvre les vingt dernières années de sa vie.

Il connaissait les recherches de RÜDORFF et de DE COPPET, et aussi celles de WÜLNER qui avait montré que l'abaissement de la tension de vapeur d'une solution est proportionnel à la concentration. Il se propose, en 1878, d'étudier la corrélation entre les mesures de DE COPPET et celles de WÜLNER (6). Cette question sera précisée plus tard lorsque VAN'T HOFF aura formulé la loi théorique. Il établira, alors, les relations dites de « tonométrie » (25) (26). Mais, déjà, les conclusions de son travail de 1878 en donnent une idée. Retenons, ici, la 3^e « La

diminution de tension de vapeur, et l'abaissement de température sont d'autant plus grands que le poids moléculaire du sel est plus petit. » Il a, alors, l'idée qui fut géniale, de chercher si la loi de BLAGDEN s'applique aux substances organiques. Il étudie les mélanges d'eau et d'alcool et les boissons fermentées (7). L'appareil est très simple (8). Il se compose d'un tube-laboratoire, d'un thermomètre au $1/100^e$ et d'un viseur, d'un agitateur en platine mû verticalement, d'un mélange réfrigérant refroidissant un gros tube plein d'alcool, dans lequel peut être plongé ou retiré le tube laboratoire fixé à un support à crémaillère. Voici comment il procède à cette époque (10) : « On abaisse lentement la température de la solution de quelques $1/10^e$ de degré au dessous du point de congélation, puis on introduit, à l'aide d'un fil de platine crochu, une parcelle de la même solution préalablement congelée. Aussitôt la sursaturation cesse et la glace apparaît sous la forme de paillettes qui se multiplient et flottent dans le liquide. En même temps le thermomètre remonte rapidement au point de congélation normal et, si la solution est étendue, s'y maintient absolument fixe pendant plusieurs minutes, après quoi la température s'abaisse de nouveau. Il y a donc un minimum d'abaissement, et c'est ce minimum que je prends comme point de congélation. »

Il étudie, ainsi, 30 corps organiques et donne comme moyenne d'abaissement moléculaire 18,5. Ses résultats, très encourageants, firent l'objet d'un Mémoire à l'Académie des Sciences, présenté à BERTHELOT, CAHOURS et DEBRAY (9).

En 1884, il étend ces résultats à d'autres solvants (11) : acide acétique, acide formique, benzine, nitrobenzine, bibromure d'éthylène.

Eclairé par ces recherches, il entreprend, alors, l'étude des solutions aqueuses salines. La question présente « une complication particulière que nous n'avons pas rencontrée avec les autres dissolvants ». RAOULT donne 5 constantes différentes, en remarquant cependant, que les nombres 37 et 18,5 sont les plus fréquents. Pour éliminer cette difficulté il soumet à l'ex-

périence, des solutions aqueuses d'acides (12), et les classe en deux groupes, de constantes 20 et 40 ; puis des solutions basiques (13), qui donnent, sensiblement, les mêmes constantes.

Cependant DEBRAY fait des réserves sur l'existence de ces multiples coefficients et cela conduit RAOULT à entreprendre de nouvelles séries d'expériences sur des corps plus nombreux et plus variés (15). C'est à ce moment qu'il apporte à sa méthode un perfectionnement très important. Il a remarqué, en effet, que la loi de BLAGDEN se vérifie d'autant mieux que la solution est plus étendue. Aussi lorsque les quotients c_1/p_1 , c_2/p_2 , c_3/p_3 de l'abaissement de température par le poids du corps dissous, relatifs à 3 mesures sont distincts, il recommande de construire la courbe $c/p = f(c)$ et de l'extrapoler à l'origine (18) (19). Il montre, aussi, tout l'intérêt qu'il y a à construire la courbe M. $c/p = f(c)$. *C'est l'abaissement moléculaire $(M.c/p)_0$ pour $c = 0$ qui est constant pour un solvant donné.*

Enfin, en 1886, RAOULT publie son mémoire fondamental (17) : « Méthode universelle pour la détermination des masses moléculaires ». Il formule ainsi la loi à laquelle il donna le nom de « Cryoscopie » de κρυος glace, et σκοπεω j'observe (16) : « Dans un même dissolvant les abaissements moléculaires sont les mêmes pour toutes les substances organiques et, en général, pour toutes les substances qui n'y subissent ni condensation ni dissociation. »

A cette époque les travaux de RAOULT furent mal connus en France. On n'attribuait pas à ses résultats expérimentaux l'importance qu'ils méritaient, peut-être parce que, suivant l'expression de M. LESPIEAU (Déterm. des Poids Mol. GAUTHIERS-VILLARS, 1938). « Certains esprits n'accordent leur confiance aux faits, quelque bien établis qu'ils soient, qu'après qu'ils ont donné prétexte à quelques exercices de calcul différentiel ou intégral. »

Cependant l'œuvre de RAOULT fut remarquée par le savant hollandais J. H. VAN'T HOFF.

2° Van't Hoff (1852-1911).

RAOULT avait déjà vu (10) que « l'acte de la dissolution sépare les molécules comme elles le sont par la vaporisation ». Mais c'est VAN'T HOFF qui montra qu'une solution étendue était assimilable à un gaz parfait.

Le 14 octobre 1885 il présente à l'Académie de Stockholm une note (14) dans laquelle il montre qu'on peut utiliser la loi d'AVOGADRO pour les solutions diluées si on assimile la pression osmotique à la pression d'un gaz. Il calcule (22) l'abaissement moléculaire du point de congélation des solutions d'une substance dont la température et la chaleur de fusion sont T et W et trouve :

$$t = 0,01976 \frac{T^2}{W}$$

Il compare, alors les conclusions de son calcul aux résultats expérimentaux de RAOULT, pour différents solvants, et conclut : « Il est clair par là, que la pression osmotique de la grande majorité des corps, est égale à la pression que ces corps exerceraient à l'état gazeux dans les mêmes conditions de température et de concentration. »

C'est ainsi que l'hypothèse hardie de VAN'T HOFF trouva une de ses vérifications dans les mesures de RAOULT. Inversement le calcul théorique de la constante de cryoscopie aida puissamment à la divulgation de la loi expérimentale.

3° Arrhénius (1859-1927).

Des recherches en vue d'une thèse de doctorat sur la conductibilité des électrolytes, conduisent un jeune chercheur suédois, SVANTE ARRHÉNIUS, à penser que les sels se dissocient en deux sortes d'éléments qu'il identifia, plus tard, avec les « ions » de Clausius, mais qu'il appelle alors molécules « actives » et « inactives ». Puis, l'étude des travaux de BERTHOLLET lui montre que les molécules « actives » pour la conductibilité du courant sont aussi celles qui sont « actives » en chimie. Enfin, en 1886,

à Würzburg il reçoit un mémoire de VAN'T HOFF qui lui parle des travaux cryoscopiques de RAOULT : il lui semble, alors, évident que NaCl se compose de 2 « molécules actives » Na et Cl. S'appuyant ainsi sur des données électriques, chimiques, et cryoscopiques il construit sa théorie de la dissociation incomplète.

Dans son article de 1887 (21), il appelle « coefficient d'activité » α le quotient du nombre de molécules dissociées, au nombre total de molécules. Il tend vers 1 pour des solutions de plus en plus diluées et serait égal au rapport des conductibilités équivalentes à la concentration donnée et à une dilution infinie Λ/Λ_∞ . VAN'T HOFF a montré qu'on pouvait le retrouver, à partir du rapport des pressions osmotiques, nombre directement accessible aux mesures cryoscopiques. Pour vérifier cette égalité des valeurs de α , ARRHÉNIUS dresse un long tableau en 4 parties, à l'aide des mesures de RAOULT et de quelques-unes de RÜDORFF. Sauf quelques exceptions, qu'il considère comme des « anomalies », il trouve que les résultats s'accordent d'une façon « très satisfaisante ». D'ailleurs il fait lui-même des cryoscopies (23) avec un thermomètre Tonnelot au 1/200^e. Abandonnant la notation de RAOULT il prend celle de VAN'T HOFF et exprime les concentrations en molécules-gramme par litre de solvant. *Il conclut de ses travaux que « les ions sont à considérer comme des molécules libres ».*

On sait la résistance que les chimistes opposèrent à ses vues.

Il en fut de même en cryoscopie, où, pendant longtemps, ils lui refusèrent toute valeur en dehors de la Chimie organique. Cela constituait « l'anomalie des électrolytes ». Le mot a fait fortune. On le trouve encore aujourd'hui, dans de trop nombreux manuels de l'enseignement secondaire d'où il serait, tout de même temps de le bannir.

Quant aux physiciens qui connaissaient la théorie, ils appelèrent, à la suite de ARRHÉNIUS (57) (58), « anomalies des électrolytes forts » le fait que la coïncidence n'était pas toujours parfaite entre les deux valeurs du coefficient α . Nous en reparlerons plus loin.

4^e Cryoscopie de précision selon Raoult.

C'est pourtant la cryoscopie des électrolytes qui amena RAOULT à perfectionner sa méthode initiale et à augmenter la précision de ses résultats (49) (52).

Jusque-là RAOULT le rappelle dans une conférence à la Société chimique de Paris, le 18 mai 1894 — pendant 10 ans, aucun savant ne l'avait suivi ; ce qui, dit-il, « a l'avantage de ne soulever aucune question de priorité ». Mais, à partir de 1892 de nombreuses recherches furent entreprises à l'étranger, notamment en Allemagne, par BECKMANN, WILDERMAN et ABEGG, et en Amérique par LOOMIS et JONES. Elles aboutirent à une véritable cryoscopie « de précision » selon la technique de RAOULT. On lui demande autre chose qu'une mesure pratique des poids moléculaires (55). Les auteurs opèrent sur des corps connus et cherchent à vérifier la théorie d'ARRHÉNIUS ou la valeur de la constante de VAN'T HOFF.

Nous en dirons quelques mots, quoique les méthodes modernes partent d'un principe tout différent. Cependant on peut encore y recourir avec profit pour certaines cryoscopies dans des hydrates salins ou des eutectiques. Et puis, il nous semble intéressant de montrer la façon élégante dont RAOULT surmonte les défauts — qu'il connaît bien — de sa méthode.

a) *Correction de température.* — L'éprouvette cryoscopique est placée dans un bain à température t . Si la congélation ne se produisait pas elle se mettrait en équilibre de température et prendrait la température C dite de « convergence ». La cessation de la surfusion produit un dégagement de chaleur, par solidification du solvant, mais le bain réfrigérant a tendance à refroidir la solution. Pendant quelques minutes il y a équilibre entre ces deux phénomènes, et le thermomètre indique une température stationnaire qui est inférieure au point de congélation cherché. A la suite de longs calculs NERNST et ABEGG (34) aboutissent à une formule de correction. RAOULT a montré qu'on pouvait retrouver immédiatement le résultat en suppo-

sant que la différence entre la température vraie de congélation F , et la température observée T est proportionnelle à la différence entre la température T et celle de convergence C .

On a :

$$F - T = k (T - C)$$

On en tire F si k est connu. Or il est facile de voir que $k \cong dT/dC$. On cherche donc de combien varie T quand on fait varier C d'une quantité connue. Pour cela on change la température du bain réfrigérant et on suppose que celle de convergence varie d'autant. Ainsi BECKMANN trouve pour son appareil $k = 0,0005$, ce qui entraîne sur T une correction de plusieurs $1/1.000^e$ de degré, donc supérieure aux erreurs de lecture de son thermomètre.

RAOULT, habile expérimentateur, préfère modifier les con-

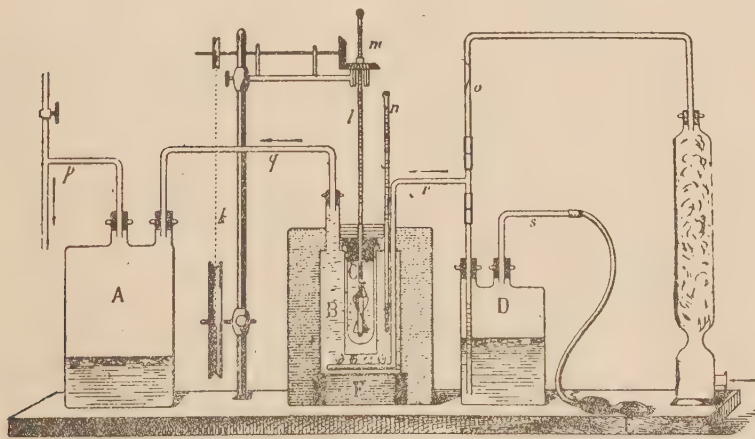


FIG. 1. — *Appareil de Raoult*. A. Flacon aspirateur ; B. Thermostat à température réglable ; C. Tube cryoscopique et son agitateur-thermomètre ; D. Ether à température de la salle pour réchauffer éventuellement B.

ditions de la mesure pour n'avoir pas à faire de corrections. Il montre, à cet effet, qu'il suffit de choisir la température du bain de façon que la température de convergence soit égale à celle de congélation de la solution. Il imagine alors un bain réfrigérant à température variable, afin d'obtenir des valeurs

de T croissantes et de plus en plus voisines (39). Ce nouvel appareil à évaporation de sulfure de carbone est décrit en détail dans un Compte rendu de la 18^e session de l'Association française pour l'avancement des sciences (28). Plus tard il remplace CS_2 par l'éther et perfectionne l'agitateur rotatif (40).

L'américain LOOMIS (41) (45) opère d'une façon tout à fait semblable. JONES (30) (38), WILDERMANN (31) et ABEGG (42) augmentent jusqu'à un litre le volume de la solution en expérience, ce qui revient à peu près au même, car c'est rendre k sensiblement nul. En 1899 WILDERMANN utilise avec des précautions spéciales un thermomètre au 1/1.000^e et s'arrange, suivant la nouvelle méthode de RAOULT, pour que $F = T$ (51).

b) *Correction de concentration.* — Les paillettes de glace qui se forment diminuent la quantité de liquide, et par suite, augmentent la concentration qui passe de m à m' . Pour une surfusion de S degrés, c étant la chaleur spécifique de l'eau et L la chaleur de fusion de la glace, on trouve que $m' = m(1 + Sc/L)$. Dans la *Revue Scientifique* (20) RAOULT a donné une formule plus complète qui tient compte non seulement de la chaleur de surfusion, mais aussi de la perte de calories par rayonnement depuis le début de la congélation jusqu'au moment où la température est stationnaire. LOOMIS (29) (33) a vérifié cette formule en titrant un prélèvement de la solution. De telles corrections ont été faites par ABEGG (34), LOOMIS (32), WILDERMANN (43) et par RAOULT en 1892, mais en 1899 (52) il s'en affranchit d'une façon élégante : Si on répète la même mesure, pour une concentration donnée, avec des surfusions croissantes, par exemple 0°5, 1°, 1°5... en extrapolant à l'origine la courbe $T = f(S)$ on trouve la température qui correspondrait à une surfusion nulle et, en même temps on supprime la correction de température de convergence. La méthode est, sans doute longue mais, dans les mains de RAOULT, elle lui permet de pousser à l'extrême limite la possibilité de son appareil. Il est instructif, à cet égard de comparer ses résultats pour KCl avec ceux de ADAMS, par exemple, obtenus par des

méthodes modernes et des moyens beaucoup plus puissants : l'accord est très remarquable, les températures coïncident souvent à quelques millièmes de degré près.

Des mesures faites sur KCl (47) et sur NaCl (46) dans ces conditions lui ont permis de noter la parfaite concordance de l'abaissement moléculaire limite expérimental, avec celui calculé par VAN'T HOFF et ARRHÉNIUS. De son côté, LOOMIS arrivait à un résultat semblable pour les non-électrolytes (53).

c) *Autres méthodes.* — La marche de la température, en fonction du temps, dans la méthode de RAOULT est représentée ci-contre (Fig. 2). Le maximum de la courbe correspond au moment où il y a équilibre entre la chaleur dégagée par la solidification du solvant et la chaleur absorbée par le bain réfrigérant.

Adoptant une méthode tout à fait opposée, MOULIN (74) prend un bain à 10° au dessous du point de congélation de façon à obtenir une grande vitesse de refroidissement. Dans ces conditions la température de la solution décroît hyperboliquement. Il démontre que la température cherchée est à l'intersection de la tangente à l'hyperbole, avec la droite descendante due à la surfusion.

MULLER (111) opère différemment. Il supprime le bain réfrigérant. Le tube cryoscopique est un vase de Dewar non argenté. Outre le réchauffement dû à la cessation de la surfusion, il y a un apport lent et continu de chaleur, de l'extérieur. Les paillettes de glace fondent, la concentration diminue et, à la disparition du dernier cristal on revient à la concentration initiale.

Nous avons contrôlé, ainsi, cette méthode : On utilise un Roberteau au 1/100^e sur lequel on lit les 1/1.000^e, et un vase de Dewar argenté, mais largement ouvert. La variation de température est très lente : 0°005 en 30 minutes. On ne produit pas de perturbation en faisant un prélèvement de 20 cm³ suffisant pour trouver la concentration à l'interféromètre. On obtient ainsi l'abaissement moléculaire correspondant. On pro-

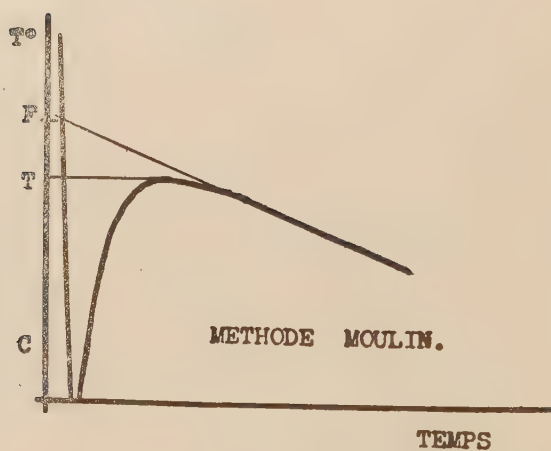
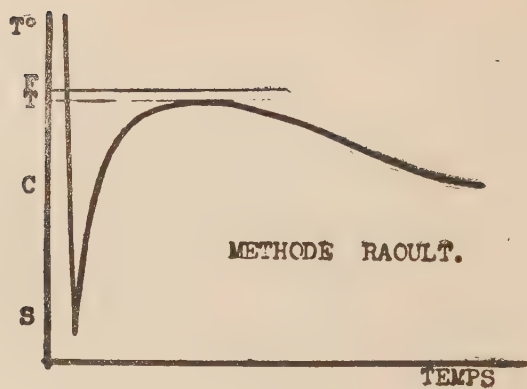


FIG. 2. — F. Point de congélation pour la concentration initiale ; T. Point de congélation observé ; C. Température de convergence ; S. Température de surfusion.

longe l'expérience jusqu'à fusion du dernier cristal, c'est-à-dire pendant près de 2 heures en notant la température toutes les 5 minutes pour déterminer l'abaissement de température par la méthode graphique de MULLER. Le nouvel abaissement moléculaire est identique au précédent, à la précision des mesures au thermomètre. Il y a lieu de penser que la méthode est encore correcte avec une durée d'expérience plus courte (1/2 heure) due à l'emploi d'un Dewar non argenté.

III. — LA PÉRIODE D'ABANDON DE LA TECHNIQUE DE RAOULT

(De 1895 à 1915).

1^o Ponsot (1858-1907).

Quelle que soit la valeur de ces corrections, il est important de remarquer qu'on n'obtient pas, théoriquement, la véritable température de congélation de la solution. Il s'introduit des erreurs systématiques inhérentes au phénomène de surfusion.

D'abord, on a vu que le système est en évolution continue, par suite aucune mesure statique n'est possible avec grande précision.

Ensuite l'état de surfusion ne cesse pas toujours par l'apport d'un seul petit cristal. Il y a des surfusions tenaces dont on n'est pas sûr qu'elles ont complètement cessé. Dès qu'elles dépassent quelques dixièmes de degré, il est à peu près constant que la température finale reste inférieure à la température qu'on devrait observer.

Enfin, d'après la règle des phases de GIBBS, le système solution-glace est bivariant. On opère à pression constante, donc à une concentration donnée correspond une température d'équilibre déterminée, qui est la température de congélation de la solution de concentration m . Dans la méthode de RAOULT, cette concentration va continuellement en croissant ; dans celle de Muller, en décroissant. On ne réalise pas la condition

d'équilibre. Même si on l'obtenait d'une façon passagère, ce serait la température commune à des paillettes de glace (RAOULT), ou des microcristaux (MULLER), en très petite quantité, dans une phase liquide abondante. Ce ne serait, certainement pas la température d'équilibre thermodynamique du solide en présence du liquide (112).

Une méthode correcte suppose donc la réalisation préalable de cet état d'équilibre. Il faudra utiliser un récipient cryoscopique absolument adiabatique. Il renfermera la solution et des cristaux du solvant, en quantités à peu près égales. Un contact intime sera réalisé par une agitation convenable. La concentration sera déterminée sur un prélèvement fait pendant la durée du palier de température.

Les avantages de cette méthode sont connus depuis longtemps. ROLOFF (35) l'avait déjà employée. Elle était connue de RAOULT qui la juge « théoriquement irréprochable », mais trouve une grosse difficulté, pour les solutions salines, et même une impossibilité, pour les substances organiques, à mesurer la concentration. Il ne pensait, évidemment, qu'à des méthodes chimiques.

Dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences de 1895, nous avons trouvé une note de PONSOT (36) disant qu'il faut ajouter une grande quantité de glace à la solution déjà en surfusion. En 1896 il construit un appareil (48) dans lequel il cherche à réaliser des conditions d'adiabatisme. Ses résultats étaient différents des meilleurs expérimentateurs de l'époque, LOOMIS et WILDERMANN. RAOULT les critiqua vivement (47) (54).

PONSOT ne s'affranchit pas complètement de la surfusion, et ROLOFF non plus. RICHARDS (65) (66) par contre, et aussi WALKER-ROBERTSON (64) ajoutent à la solution de la glace congelée à part. PRITZ (62) en 1902 fait de même, et utilise comme récipient adiabatique un vase de DEWAR argenté. C'est ainsi qu'on opère aujourd'hui.

2° Beckmann (1853-1923).

En même temps qu'on abandonnait la méthode de surfusion de RAOULT on cherchait à augmenter la précision de la mesure de la température.

En 1895 LEDUC (37) proposait de faire une mesure de pression. En effet, l'équilibre étant divariant, si on opère à température constante, à une concentration donnée correspond une pression déterminée. Une augmentation d'une atmosphère équivaut à un abaissement de $0^{\circ}.0076$ du point de congélation. Il espérait qu'on pourrait lire le millimètre de mercure. Son idée ne fut pas exploitée. On chercha à augmenter la sensibilité du thermomètre, ou bien à le remplacer par un appareil plus sensible.

Le cryoscope de BECKMANN (24), classique dans les ouvrages allemands ne diffère de celui de RAOULT que par son thermomètre à échelle réglable, sur lequel 1 degré a jusqu'à 7 cm. de longueur (24 bis). De très nombreux expérimentateurs l'utilisèrent. Par exemple RICHARDS en 1903, qui donne les millièmes de degré. Plus récemment EBERT et JÖRN LANGE (96) mesurent les dix-millièmes, en chemisant la colonne émergente et en prenant des précautions spéciales.

Cette précision est obtenue, beaucoup plus facilement, par l'usage des thermomètres à résistance et des couples.

3° Griffiths (1851-1932).

On a pensé, d'abord aux thermomètres à résistance de platine. Les premiers, en date furent GRIFFITHS (1895) (27), et CHROUSTOFF (1900) (56) (60). Leur emploi nécessite, comme celui du thermomètre à mercure, la prise de deux températures. De plus on a de très grosses difficultés à cause des résistances parasites et des mesures délicates au pont. Aussi nous ne citerons que pour mémoire, BARNES-ARCHIBALD (68), BEDFORT (72), ELLIOT (88), CHADWELL (94), et GETMANN (100). On atteint difficilement la précision de 5.10^{-5} degré, quoique BEDFORT pense arriver à 6.10^{-6} degré.

4° Hausrath.

C'est à la suite d'une suggestion de ABEGG, que HAUSRATH (61) en 1902 utilisa le couple thermoélectrique en cryoscopie.

Sa pile thermique se compose de 20 couples fer-constantan, montés en série. La *f. e. m.* est mesurée par la méthode d'opposition, mais le potentiomètre classique, à courant constant et résistance variable, n'est pas adapté à la mesure de très faibles *d. d. p.* Le montage original de HAUSRATH consiste à opposer aux bornes d'une résistance fixe de 3 ohms, parfaitement connue, la *f. e. m.* thermique, à la *d. d. p.* calculable créée par un élément Weston qui débite quelques microampères dans des boîtes de résistances. Une déviation du spot de 1 mm. correspondait à 87 microdegrés.

Vers la même date OSAKA (63) utilisait un appareillage en tout point semblable. De même JAHN (67), un peu plus tard, mais avec un thermocouple de 100 éléments argent-constantan qui lui permettait de porter la précision de ses mesures à 50 microdegrés. En 1912, FLUGEL (76) employait, aussi, le potentiomètre de HAUSRATH, et poussait la sensibilité à 25 microdegrés pour des températures inférieures à 0°.01.

IV. — LA PÉRIODE D'ADAMS

(De 1915 à 1930).

1° Adams.

Tous ces travaux servirent de point de départ à ceux d'un jeune savant américain, ADAMS, qui, en 1915 mit au point les méthodes modernes de la cryoscopie de précision.

Il précise, d'abord, deux faits acquis (81) :

a) L'abandon de la méthode de surfusion et son remplacement par la méthode d'équilibre ;

b) L'abandon du thermomètre et l'utilisation d'un couple.

Il donne ensuite la description d'un appareillage, dont le schéma fut adopté par tous ses successeurs (Fig. 3).

La pile thermo-électrique se compose de 50 couples cuivre-constantan, dont les fils — en forme de U — sont logés dans

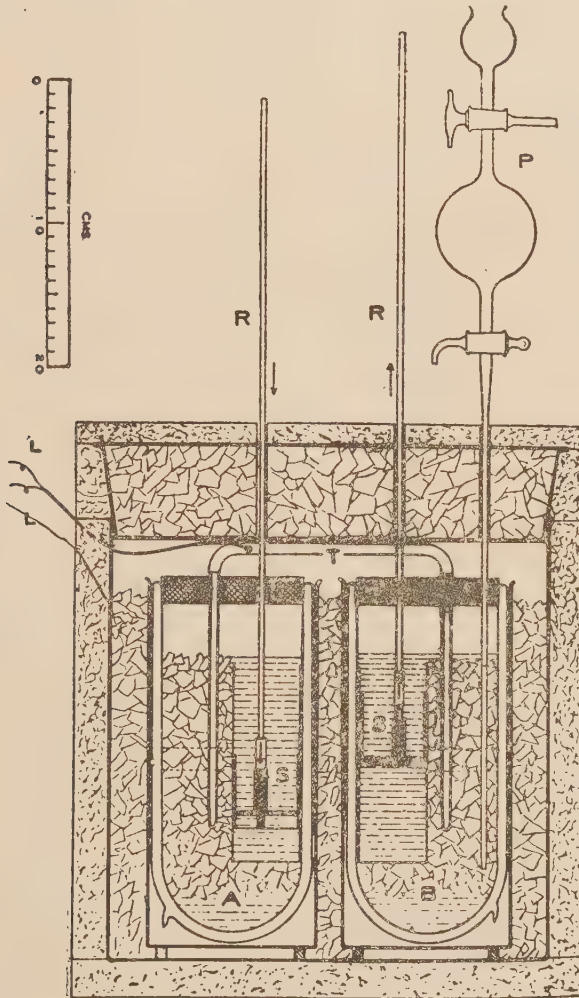


FIG. 3. — *Appareil d'Adams.* A. Mélange eau-glace ;
B. Mélange solution glace ; T. Thermocouple ; S. Pompe
aspirante.

2 tubes de 7 mm. ; les soudures plongent dans du naphtalène, et la partie centrale de l'U est remplie de paraffine. L'étalonnage est fait par comparaison avec un couple de 24 éléments

du Bureau of Standard. La *f. e. m.* est mesurée par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre White à sensibilité constante, donnant, par lecture directe, les dizaines de microvolts. Les unités et les dixièmes sont connus par une mesure de déviation du spot. La précision est de 50 microdegrés.

L'appareil de congélation se compose de 2 vases de DEWAR argentés, complètement immergés dans un bain à 0°. L'un renferme un mélange, en quantité à peu près égale, d'eau distillée et de glace ; l'autre un mélange semblable, mais avec la solution du sel à étudier.

L'agitation se fait par 2 petites pompes en laiton doré, qui aspirent le liquide au fond du récipient et arrosent la glace.

La concentration est mesurée à l'interféromètre RAYLEIGH-ZEISS, employé presque comme un instrument de zéro (82). Des détails seront donnés à ce sujet, dans la quatrième partie de ce mémoire.

Les mesures de ADAMS ont permis de préciser les divergences que NOYES et FALK (77) avaient déjà mises en évidence entre le coefficient de dissociation d'ARRHÉNIUS, déduit des mesures cryoscopiques, de WILDERMANN, LOOMIS, JONES, ROTH (78)... et le rapport des conductibilités équivalentes Λ/Λ_∞ de KOHLRAUSCH. Même pour KCl, ADAMS montre que les différences deviennent notables à partir de molarités supérieures à 0,020. Pour NO_3K elles sont déjà de l'ordre de 3 % à la concentration de 0,005.

En 1916 HALL-HARKINS (83), avec un dispositif expérimental identique à celui de ADAMS accusèrent, à nouveau, de grandes divergences pour SO_4Mg , $3(\text{NO}_3)\text{La}$, SO_4K_2 .

D'autres faits, en dehors de la cryoscopie, par exemple la loi de dilution d'OSI WALD, ont montré l'incompatibilité de la théorie avec les mesures. Cependant, de nombreux auteurs continuèrent à parler comme ARRHÉNIUS. Vers 1923, on introduisit cette théorie dans l'enseignement, mais on exposa, d'une façon doctrinale, « l'anomalie des électrolytes forts ». Nous rappelons, à ce sujet, une mise au point définitive de M. DAR-

MOIS dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* d'oct. 1927 à mai 1928.

Ainsi, au fur et à mesure que la technique se précise, la théorie d'Arrhénius, qui avait été si féconde, est dépassée par les faits, et devient impuissante à guider les expérimentateurs.

2° Debye.

En 1923, DEBYE et HUCKEL, reprenant les idées de VAN LAAR et BJERRUM (69) et les calculs de GHOSH (85) et MILNER (80) montrent qu'il faut changer complètement de point de départ, et admettre pour les électrolytes forts, *une dissociation totale*, à toutes concentrations. Mais il faut faire intervenir les actions électriques entre ions, dont ARRHÉNIUS ne tenait pas compte.

Le calcul de ces forces présente de grandes complications (86) (90) (97). « La Nature, comme le disait Fresnel, ne se soucie pas des difficultés analytiques. » On aboutit à une équation différentielle que DEBYE et HÜCKEL n'ont résolu qu'en faisant certaines approximations. Il en résulte que la formule à laquelle ils arrivent n'est vraie, en toute rigueur, qu'à la limite, en dilution infinie. Cependant, elle coïncide souvent avec les faits expérimentaux pour des concentrations inférieures à 0,001 M, et elle donne, dans tous les cas, la direction de la tangente à la courbe expérimentale, à son origine.

Plus tard BJERRUM (92) reprit les calculs sur une base différente, puis GRONWALL et LA MER fournirent une solution de l'équation différentielle fondamentale sous la forme d'un développement en série, applicable soit aux molécules ayant des ions de même valence (95) (KCl), soit même aux composés ayant des ions dissymétriques (105) (FeCN₆K₄).

Cette nouvelle théorie des ions suscita, et suscite encore de nombreuses recherches. Il est devenu indispensable de faire des mesures de haute précision. Par exemple, pour $m \approx 0,5 \cdot 10^{-3}M$, l'abaissement de température est de l'ordre de 10^{-3} degré. Pour le connaître à seulement 1 % près il faut un appa-

reil *sensible* à 10 *micro-degrés*. C'est dans cette voie que s'engagèrent les expérimentateurs.

3° Les successeurs d'Adams.

L'appareil et la technique d'ADAMS furent repris et perfectionnés, à partir de 1923 par RANDALL-VANSELOW (87), RANDALL-SCOTT (93), et leurs élèves : HOVORKA-RODEBUSH (89), REDLICH-LENGYEL (98), WESOE (99), puis par KARAGUNIS-HAWKINSON-DAMKOHLER (102). Les perfectionnements portent :

a) *Sur le mode d'agitation*, qui devient très important. La température d'équilibre est, en effet, celle d'un film de liquide en contact avec un cristal de glace. Or, du côté solution, il y a apport de chaleur par suite de la conductibilité du couple, par conséquent dès qu'une particule de solution n'est plus en contact avec la glace, elle prend une température supérieure. D'autre part dans un récipient de dimensions finies, la pression hydrostatique abaisse la température d'équilibre. La différence entre le fond et la surface peut atteindre 10^{-4} degré.

Une agitation convenable doit donc amener tout le liquide en contact avec la glace, éviter les « espaces morts », et créer un état stable de répartition des températures. De plus elle ne doit pas détruire l'adiabatisme par un apport exagéré de chaleur. Il faut donc supprimer les mouvements turbulents et obtenir une convection stable.

HALL-HARKINS utilisent une pompe, comme ADAMS. RANDALL emploie une vis d'Archimède tournant à vitesse constante. HOVORKA et aussi KARAGUNIS, abandonnent l'agitation mécanique et agitent par de l'air, mais cela soulève un autre problème.

b) *Sur l'influence de la solubilité de l'air*. — Deux solutions se présentent : éliminer l'air de la solution, ou saturer d'air les liquides.

RANDALL fait le vide, dans l'appareil, à la pression du point triple. RODEBUSH (84) sature d'air, l'eau et la solution. KARAGUNIS

GUNIS, aussi ; il veille, en particulier, à l'égalité des tensions de vapeur de la solution et de l'air d'agitation afin d'éviter une condensation. A cet effet, il fait passer l'air, au préalable, dans un mélange de glace et d'une solution de NaCl à concentration déterminée.

c) *Sur la mesure de la concentration.* — L'interféromètre n'est plus un appareil assez sensible aux concentrations inférieures à 0,001 M. VANSELOW fait des mesures de conductibilité à l'aide d'une cellule placée dans l'appareil même, ce qui est un perfectionnement sur la méthode de JAHN (67) puisqu'on évite le prélèvement.

HOVORKA et RODEBUSH pensent obtenir la même précision en remplissant le récipient cryoscopique par une solution établie à un titre connu et amenée, au préalable, à la température de 0°. Les opérations de rinçage et remplissage doivent se faire à l'intérieur du thermostat sans faire varier le « zéro » de l'appareil, c'est-à-dire la très petite *f. e. m.* résiduelle qui existe toujours quand le couple plonge de part et d'autre dans un mélange eau-glace. Le potentiomètre de WHITE a des *f. e. m.* de contacts qui deviennent gênantes. HOVORKA le remplace par un dispositif du type HAUSRATH.

V. — LA PÉRIODE ACTUELLE

(Depuis 1930).

1° Robertson et V. K. La Mer.

A la suite d'une étude critique des méthodes expérimentales (104), ROBERTSON et LA MER établissent un appareil, relativement simple, inspiré de celui d'HOVORKA, c'est-à-dire du type à agitation par air et à solutions titrées précongelées. Ils tiennent compte d'une différence de solubilité de l'air dans l'eau pure et dans la solution. D'après FOX (71) qui a fait des mesures sur NaCl la différence est faible et la correction qu'elle implique peut s'étendre à d'autres sels du même type. D'ailleurs, un peu plus tard, SCATCHARD (106) (107) indiqua

que l'effet de solubilité des gaz est plus petit que ce qu'on supposait, et proportionnel non pas à la concentration c mais à $\sqrt{c}$.

La méthode de précongélation que les auteurs utilisent suppose un dispositif expérimental bien approprié à la technique, mais elle est plus précise : l'erreur ne dépasse pas 0,02 %. Le zéro est déterminé en substituant aux couples une résistance de cuivre. Ses variations ne sont que de $5 \cdot 10^{-9}$ volt (soit 10^{-50}) en 10 heures. La pile thermo-électrique de 48 couples cuivre-nickel donne 748,67 $\mu v/^\circ$. Un mm. de l'échelle correspond à 40 μ° et on lit le 1/4 de millimètre.

2° Jörn Lange.

L'appareillage avec lequel J. LANGE a travaillé de 1930 à 1937 (103) (109) (110) est beaucoup plus compliqué. Il dérive du type RANDALL — agitation mécanique, mesure des concentrations par conductibilité.

Il pense qu'il est difficile d'avoir une solution vraiment saturée d'air, aussi préfère-t-il faire le vide dans tout l'appareil.

L'agitation est produite par une hélice aspirant le liquide dans un tube et produisant des mouvements de convection. Chaque agitateur a son moteur propre dans lequel on fait aussi le vide (Fig. 4).

La concentration est mesurée par comparaison de la conductivité de la solution avec celles de solutions étalons. La cellule est placée dans le tube même de l'agitateur. Ce procédé, très précis, même pour les petites concentrations, demande, lui aussi, un appareillage compliqué. L'erreur relative ne dépasse pas 0,2 % lorsque la molarité est inférieure à 1/1000 de molécule par litre.

Les couples cuivre-constantan donnent 1262 microvolts par degré.

Avec un galvanomètre de sensibilité $1,8 \cdot 10^{-8}$ v/mm. à 6 m., 1 mm. de l'échelle correspond à 14 microdegrés. On peut lire le 1/2 mm.

Bien entendu, il faut porter une attention spéciale aux *f. e. m.* parasites.

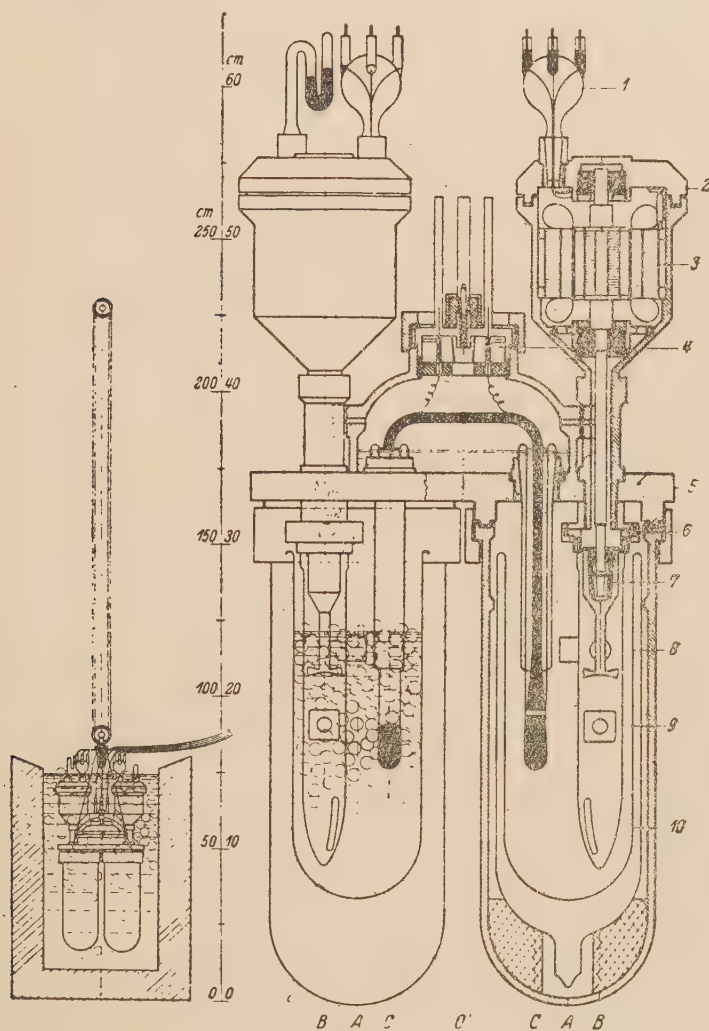


FIG. 4. — Appareil de J. Langa. A. Vase de Dewar ; B. Tube d'agitation ; 7. Hélice isolée ; 9. Electrodes pour la mesure de la conductivité ; C. Thermocouple.

Grâce à ces multiples précautions et à ces mesures délicates, on arrive à une très haute précision. Il est possible de soumettre les théories des solutions à une critique serrée.

3° Evolution de la théorie de Debye-Hückel.

C'est ainsi, par exemple, que LANGE trouve que la loi limite représente bien mieux les résultats, si on ajoute un terme proportionnel à m .

Il écrit :

$$1 - \varphi = A\sqrt{m} + Bm.$$

comme le fait HÜCKEL en solution concentrée.

D'autres auteurs (108) ont pensé que le point de départ des calculs de DEBYE et HÜCKEL, à savoir l'emploi de la statistique de BOLTZMANN, devait être mise en doute. Cependant, il est certain, que si on pousse les calculs comme l'ont fait GRONWALL et LA MER, on augmente beaucoup le domaine d'application de la loi, sans pourtant dépasser, dans les cas les plus favorables, la concentration de 0.01 M.

En solution concentrée, HÜCKEL fait intervenir une variation de la constante diélectrique. BJERRUM admet l'existence d'associations d'ions allant même, jusqu'à la molécule non dissociée. D'autre part, il envisage une solvation des ions. M. DARMOIS a montré que cette dernière hypothèse expliquait bien certains de ses résultats expérimentaux, si on envisage une déshydratation progressive.

Quoiqu'il en soit, il semble indubitable aujourd'hui :

1° *Que la dissociation ionique des électrolytes forts est totale, même pour des solutions concentrées.* Dans certains cas, on l'observe même dans le sel à l'état solide.

2° *Que les forces électrostatiques de DEBYE-HÜCKEL sont prépondérantes,* mais le calcul qu'on sait en faire n'est valable qu'en solution diluée.

3° Qu'en solution concentrée il faut, vraisemblablement, faire intervenir d'autres facteurs.

La théorie ouvre le champ à de nouvelles recherches, qui ne manqueront pas d'augmenter et de préciser nos connaissances sur les solutions.

VI. — CRYOSCOPIE EN MILIEUX SALINS

Alors que la Cryoscopie en solution aqueuse prenait son plein essor, il s'est développé — surtout depuis l'introduction par LEWIS de la notion thermodynamique « d'activité » — un autre genre de cryoscopie qui utilise comme solvants des solutions salines.

1° Lowenherz.

En 1895, LÖWENHERZ (113) montra que les lois de la cryoscopie relatives au point de congélation d'un liquide pur, pouvaient s'appliquer aussi au point de transition d'un hydrate salin. Il utilise le sel de GLAUBER. La température d'équilibre de SO_4Na_2 anhydre avec $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10 \text{ H}_2\text{O}$ ($32^\circ 38'$) est abaissée par l'introduction d'une substance de masse moléculaire M suivant la loi de RAOULT. M. BOUTARIC (117) a montré, plus tard, que l'abaissement moléculaire limite est d'accord avec la loi de VAN'T HOFF. La plupart des sels de sodium étudiés donnaient bien cet abaissement et le phénomène semblait plus simple qu'en solution aqueuse, puisque l'ionisation n'intervenait pas. Cependant, SO_4K_2 fournissait un abaissement double que LÖWENHERZ n'expliquait pas d'une façon satisfaisante.

2° Livingston.

Au lieu d'un point de transition, on peut envisager un point indifférent comme celui de l'équilibre CaCl_2 avec $\text{CaCl}_2, 10 \text{ H}_2\text{O}$ à $29^\circ, 8$. LIVINGSTON, MORGAN, BENSON (114), puis OWEN (115) ont utilisé aussi, outre le chlorure de calcium, les hydrates $\text{NO}_3\text{Li}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ à 30° , $\text{CrO}_4\text{Na}_2, 10 \text{ H}_2\text{O}$ à 19° ; $\text{CrO}_4\text{Na}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ à $25^\circ, 9$ puis $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}, 4 \text{ H}_2\text{O}$ à $42^\circ, 7$; $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ à $34^\circ, 81$; $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ à $45^\circ, 5$.

BOUTARIC (126) de 1911 à 1924 précise cette méthode à l'aide de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2, 5 \text{ H}_2\text{O}$ qui fond à $48^\circ, 5$. Par des mesures de

chaleur de fusion, ou de transformation (cas du sel de GLAUBER), il s'attache à montrer que l'abaissement moléculaire limite est bien celui calculable par la loi de VAN'T HOFF.

Tous ces auteurs arrivent à la conclusion importante suivante que BOUCHARIC formule en particulier pour l'hyposulfite de soude (118) : « Les hydrates salins fondus semblent se comporter comme une dissolution aqueuse où l'eau conserve son pouvoir ionisant pour les ions qui n'existent pas dans la solution. »

Il restait à savoir pourquoi $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ possède un pouvoir ionisant pour Na^+ par exemple et non pas pour Ca^{++} .

3^o Darmois.

Au cours de ses recherches sur les électrolytes, M. DARMOIS est amené à utiliser en 1923 ces méthodes cryoscopiques. Deux de ses élèves : PERRIN (119), puis PIERRET (122) utilisent le sel de Glauber. Ils introduisent, d'abord, un perfectionnement important : l'emploi de l'abaissement moléculaire limite, au lieu de la moyenne de mesures, comme faisaient leurs prédécesseurs. Puis, PIERRET notamment, fait une étude systématique à l'aide des sels de sodium, des sulfates alcalins et alcalino-terreux et des sels hétéroioniques. Il montre :

1^o Que les sels ayant un ion commun, par exemple NaCl ou SO_4Cu donnent un abaissement moléculaire simple, comme ils le feraient s'ils n'étaient pas dissociés. (Fait qui serait en accord avec la théorie d'Arrhénius).

2^o Que les autres sels produisent un abaissement limite double (KCl) ou triple (CuCl_2) suivant leur nombre d'ions.

Les explications qu'il en donne reposent sur des réactions de double décomposition, et restent particulières à chaque cas envisagé. En réalité, comme l'a montré M. DARMOIS (125) en 1933, *il faut faire intervenir l'hypothèse fondamentale de Debye de la dissociation totale*. Lewis a calculé en 1907 — après Stortebeker — le rôle joué, par exemple, par l'addi-

tion d'un ion K sur la température de fusion de KCl : il ne doit pas se produire de changement dans la température de fusion si KCl fondu est entièrement dissocié en ions. Pour ajouter des ions K, il faut bien ajouter les ions F, par exemple, de KF. Alors cet ion produit un abaissement cryoscopique égal à l'abaissement moléculaire normal. (Résultats de Plato). GOOLDWIN et KALMUS (116) ont redonné cette démonstration et fourni des vérifications expérimentales. M. DARMOIS l'étend à la fusion d'un hydrate salin au point indifférent, ou au point de transition. *L'addition d'un ion Ca ou d'un ion Cl ne change rien à l'état d'équilibre entre CaCl_2 , 6 H_2O et CaCl_2 anhydre* si la dissociation est totale (ou presque). Or, c'est bien ce qu'on constate : ClK donne un abaissement qui est normal, parce que dû uniquement à K ; $(\text{NO}_3)_2 \text{Ca}$ donne un abaissement double, à cause des 2 ions NO_3 ; $\text{SO}_4 \text{K}_2$ donne aussi dans $\text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ un abaissement double, puisqu'il y a 2 ions K distincts.

Il faut remarquer que ces deux derniers exemples sont en désaccord complet avec les idées d'ARRHÉNIUS : On devrait observer un abaissement simple, car ces sels ne pourraient se dissocier dans un milieu déjà chargé en ions Ca^{++} ou SO_4^{--} .

La théorie de STORTENBEKER appliquée par M. DARMOIS aux hydrates salins implique au contraire que l'hypothèse de la dissociation totale est applicable même lorsque ces sels sont à l'état fondu.

La méthode a été utilisée depuis avec succès par ses élèves : CESSAC (123) CHALIN (124) et bien d'autres, travaillant pour un diplôme d'études supérieures : M^{lle} Y. URI, MM. VRIGNEAUD, MASSERON, etc.

4^o Muller.

On sait que la température d'eutexie d'un mélange binaire est abaissée par l'introduction d'une substance soluble jusqu'à la température d'eutexie du mélange ternaire ainsi formé. MULLER, élève de M. CORNEC a montré d'abord, qu'on

pouvait facilement obtenir d'une façon stable et reproductible les eutectiques des corps ayant une grande chaleur de dissolution ; puis que l'abaissement de température obéit à la loi limite de Raoult.

Pour la cryoscopie des sels, le même phénomène que pour la fusion des hydrates salins se produit. L'explication de M. DARMOIS est encore valable.

Muller montre en effet que $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_3$ dissout dans l'eutectique glace-ferricyanure de potassium donne bien un abaissement moléculaire triple, alors que la théorie d'Arrhénius voudrait un abaissement simple. De très nombreux exemples illustrent la théorie pour laquelle il prend soin, à chaque fois, d'envisager les deux hypothèses.

L'abaissement des températures de fusion des hydrates salins (point de transition ou point indifférent) ou des eutectiques, fournit un moyen très général pour atteindre la masse moléculaire, et aussi très simple, dans tous les cas où le corps étudié donne un ion commun avec le sel utilisé comme solvant. Enfin, « l'activité » du corps dissous, au sens de LEWIS, varie beaucoup moins qu'en solution aqueuse, ce qui facilite grandement l'extrapolation à l'origine de la courbe des abaissments moléculaires. A ce point de vue, la solution saline est un milieu dissolvant où les propriétés des électrolytes sont plus simples que dans l'eau.

Il serait donc souhaitable que ces méthodes se généralisent et qu'on leur appliquât les techniques de précision qui ont fait leur preuve en cryoscopie aqueuse.

VII. — CONCLUSION

L'évolution de la cryoscopie pourrait servir de magnifique exemple à l'appui que se prêtent mutuellement, pour le développement de la science, l'expérience et la théorie, les faits et les idées.

RAOULT, excellent expérimentateur, tire de ses mesures

la loi d'un phénomène physique, que Van't HOFF et ARRHÉNIUS utilisent pour établir une théorie des solutions.

Les vérifications expérimentales qu'elle suscite, font faire un énorme progrès à la technique. Mais cette théorie ne résiste pas, au moins pour les électrolytes forts, à l'épreuve d'une précision croissante.

C'est alors, que DEBYE et HÜCKEL donnent une nouvelle théorie des solutions électrolytiques.

Soumise au contrôle de l'expérience, elle nécessite de nouveaux perfectionnements aux dispositifs expérimentaux.

Il est à prévoir que ces nouvelles mesures amèneront des retouches à la théorie, en la précisant et en la complétant.

C'est bien, suivant une expression d'Emile Picard « le cycle sans fin de la connaissance humaine ».

II

CRYOSCOPIE EN SOLUTION AQUEUSE

I. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Nous avons employé, évidemment, la méthode d'équilibre et un couple à nombreux éléments.

L'originalité du montage, réside dans l'utilisation :

- 1° d'un nouveau couple entièrement immergé ;
- 2° d'un appareil enregistreur permettant de déterminer avec précision le palier de congélation.

1° Appareil cryoscopique.

a) *Vase cryoscopique.* — Les conditions d'adiabatisme nécessaires à l'établissement de l'état d'équilibre, sont réalisées commodément par l'emploi d'un vase de Dewar, placé dans un récipient métallique, entièrement clos, immergé dans un thermostat à 0°. Sur le couvercle sont soudés 6 tubes, qui émergent du bain de glace ; 2 pour le passage des agitateurs, 2 pour les prélèvements de liquide, 2 pour les fils de sortie du couple. Le vase est divisé en deux compartiments par une cloison verticale en ébonite. On en vérifie l'étanchéité. Elle sert à supporter les éléments du couple thermoélectrique.

b) *Agitation.* — Plusieurs systèmes mécaniques ont été réalisés. Celui qui nous a donné satisfaction est conforme au schéma ci-contre. Par suite de la rotation, qui se fait à la vitesse d'environ 300 tours-minute, le liquide est aspiré par

le fond et arrose la glace qui se trouve au niveau de l'olive. Si l'appareil est bien centré, il n'y a pas de mouvements turbulents, cependant les mouvements de convection sont énergiques. Il est indispensable que les deux agitateurs soient identiques, tournent à la même vitesse, et brassent la même quantité de liquide. Une diminution de 50 cm^3 sur un litre d'eau, par exemple, dans un mélange eau-glace produit une variation de température de l'ordre de 10^{-4} degré. Si la vitesse de rotation est trop faible, l'agitateur ne fonctionne pas et il faut très longtemps pour que l'équilibre s'établisse ; par contre, si la vitesse est trop grande, il se produit des oscillations de température de plusieurs $1/10.000^\circ$ de degré et l'apport exagéré de chaleur diminue l'adiabatisme. Il y a donc une vitesse optimum ; il faut la maintenir constante. Pour cela, on utilise un moteur sous sa charge de régime et on régularise le courant d'alimentation à l'aide de résistances fer-hydrogène.

Nous avons essayé aussi le système d'agitation par air. On a constaté qu'il était nécessaire de rendre complètement indépendant l'alimentation des deux tubes plongeant respectivement dans le solvant pur et dans la solution. A cet effet, après purification par barbotage dans un flacon à acide sulfurique, l'air provenant de la canalisation de la ville est envoyé dans un compte-bulles, puis dans deux tubes pourvus chacun d'un manomètre à mercure. Ils se rendent à deux flacons laveurs à tubes hélicoïdaux renfermant un mélange eau-glace, immergés dans le thermostat à 0° , puis dans des tubes contenant du coton hydrophile qui a pour rôle de retenir les petites vésicules d'eau qui se trouvaient entraînées ; enfin dans des tubes en T recourbés, débouchant par plusieurs orifices au fond de chaque compartiment du vase cryoscopique.

La solubilité de l'air n'est pas la même dans la solution et dans l'eau, mais l'erreur que cette différence entraîne n'est que de $0,02 \%$ sur la différence de température (104). Elle est négligeable à la précision de nos mesures. La quantité intro-

duite par l'agitation mécanique est mal définie, cependant nous n'avons pas décelé de différence en faisant la cryoscopie de KCl par les deux méthodes, comme il est précisé plus loin.

c) *Couple thermoélectrique.* — Tous les auteurs qui nous ont précédés ont utilisé des couples logés dans un tube en forme de U renversé, dont les deux branches plongent respectivement dans deux vases de DEWAR contenant l'un le solvant pur et l'autre la solution.

Couple en U. — Nous avons cherché à utiliser une des piles construites dans ce but par VALLEAUX (127). Elle se compose de 100 couples cuivre-constantan. Les soudures sont isolées par une couche de celluloïd. On a reconnu qu'on ne pouvait pas les mettre en contact direct avec le liquide. Il faut qu'elles soient immergées dans un petit volume de mercure ou d'amalgame d'étain, mais on a alors de grosses difficultés d'isolement. L'huile de paraffine est d'un emploi plus facile. Il en faut exactement la même quantité de chaque côté. De même, les deux branches de l'U doivent être aussi semblables que possible. Enfin, il est nécessaire que l'ensemble soit rigide et occupe une position rigoureusement invariable, ce qui nécessite un montage approprié.

Il faut attendre 3 heures au moins, pour que ce couple indique une température nulle, à quelques $1/10.000^{\circ}$ de degré près, quand ses deux branches plongent dans un mélange eau-glace. La f. e. m. résiduelle qui détermine le zéro du couple n'est pas rigoureusement constante, à cause de l'importance des f. e. m. parasites qui prennent naissance par suite de légères différences de température le long des fils de cuivre et de constantan qui constituent la partie du couple reliant les soudures. Dans la suite de nos recherches, nous avons préféré employer un dispositif déjà préconisé par E. LANGE (101) dans son calorimètre adiabatique.

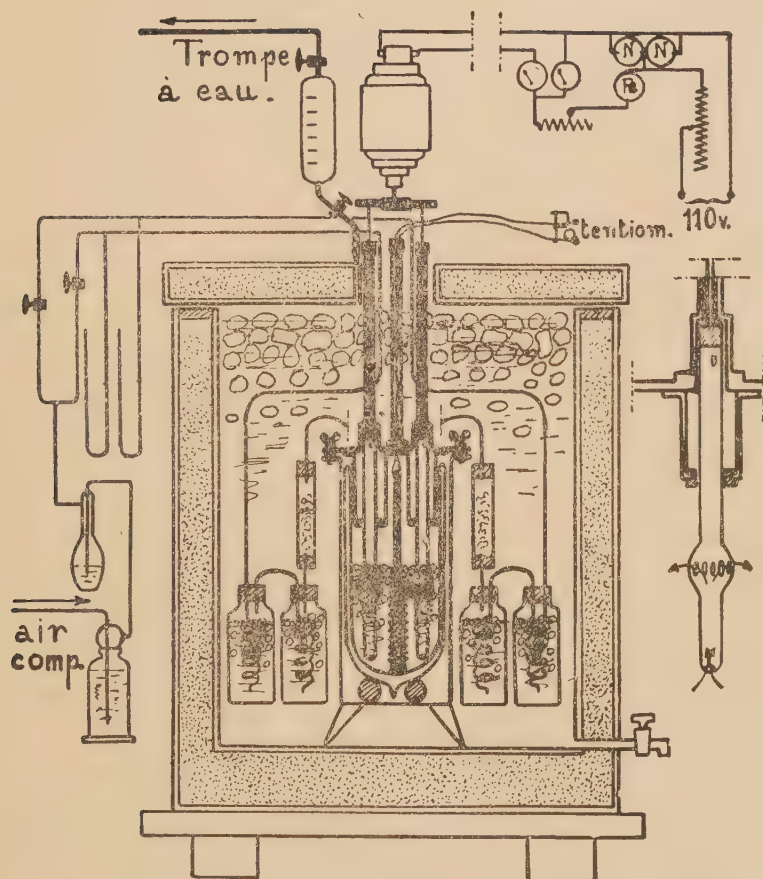


FIG. 5. — L'appareil est monté avec ses tubes d'agitation mécanique. On a utilisé ensuite le dispositif d'agitation par air, qui est aussi représenté. La coupe du vase de Dewar montre la cloison d'ébonite traversée par les éléments du couple. Pour ne pas surcharger le dessin, le tube de prélèvement n'est pas mis en place.

Couple entièrement immergé. — On utilise un seul vase de DEWAR, mais divisé en deux parties par une cloison verticale d'ébonite. Les éléments du couple la traversent par une centaine d'orifices soigneusement obturés à la picéine puis à la paraffine. Chaque couple se compose de deux fils de 2 cm. de long et de 15/10 mm. de section, en alliage BTE et CTE des Aciéries d'Imphy. Les soudures sont brasées au laiton dans

un chalumeau oxygène-gaz. A leur passage dans l'orifice de la plaque d'ébonite, les deux fils sont isolés par un tube de quartz. Enfin, l'ensemble est recouvert d'un vernis à la bakélite, de façon à éviter une attaque chimique du métal par le liquide et la formation possible de piles créant des f. e. m. parasites. Il n'y a pas lieu d'étudier au préalable l'homogénéité du fil, la fonction d'étalonnage en tiendra compte mais il faut s'assurer de sa fidélité.

La répartition des soudures sur une large surface et dans toute la profondeur du liquide donne la température moyenne du compartiment. On a vu que le rôle essentiel de l'agitation était de créer un état stable de la répartition des températures, malgré des différences dues à la conductibilité du couple et à la pression hydrostatique. Cette disposition facilite donc l'agitation et les oscillations du spot, au palier de température, sont bien moins grandes qu'avec le dispositif en U. Elles sont souvent inférieures à 10^{-4} degré. L'immersion complète du couple dans le liquide à 0° supprime les f. e. m. parasites signalées précédemment. La température zéro est prise très rapidement (1/2 heure) et la f. e. m. résiduelle, constante pendant plusieurs heures, est de l'ordre du 1/10 de μv .

L'utilisation des alliages spéciaux des aciéries d'Imphy, au lieu du dispositif classique cuivre-constantan augmente la f. e. m. par degré, dans le rapport de $6,4/2,7 = 2,4$, c'est-à-dire de plus du double. D'autre part, la petite longueur de fil nécessaire à la construction en zig-zag et la grosse section qu'il est possible d'utiliser, diminue beaucoup la résistance du couple qui passe de 79,4 à 2,19 ohms. Corrélativement, pour la même f. e. m. on a une plus grande déviation du spot. On obtient 4.630 micro-volts par degré.

2° La mesure de la f. e. m.

L'appareillage se compose d'un potentiomètre, d'un galvanomètre, et d'un enregistreur photographique.

A. — **Le Potentiomètre.** — a) *Type Hausrath.* — A la suite des nombreux auteurs déjà cités, nous avons repris le montage de Hausrath (62). Avec les notations du schéma ci-contre, on trouve :

$$e = \frac{r \cdot E \cdot F}{(P + W)(F + R + r) + F(R + r)}$$

E étant le f. e. m. des piles étalons Weston et P leurs résistances intérieures.

Il faut fixer les résistances W, F et r à une valeur détermi-

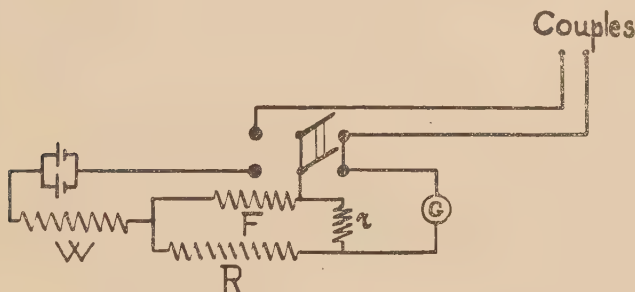


FIG. 6. — Potentiomètre type Hausrath.

née, résultant d'une discussion des meilleures conditions d'emploi. Cette recherche n'est indiquée ni par HAUSRATH ni par ses successeurs. Voici comment nous avons procédé :

1° A une variation $dR = 1 \text{ ohm}$ de R il correspond une variation de de la *d. d. p.* La sensibilité en volt du galvanomètre étant s_v , on doit avoir, afin d'utiliser au maximum les possibilités de cet appareil $de \leq s_v$. Cette inégalité doit être satisfaite, même pour $R = 0$, de étant une fraction décroissante de R. On trouve $r/FW \leq s_v$.

2° r doit être le plus petit possible, mais, étant donné la résistance du galvanomètre (40 ohms) si $r < 5$ on aurait, pour certaines valeurs de R, $e < s_v$, ce qui n'est d'aucun intérêt.

3° W est limitée inférieurement par le débit des éléments WESTON. Des essais systématiques sur deux éléments en

parallèle, portant sur des périodes d'utilisation permanente de 10 heures (à une semaine d'intervalle) ont montré, en accord avec KARAGUNIS, que la polarisation n'était pas décelable pour $W \geq 50.000 \text{ ohms}$.

4° A l'intérieur de ces limites, F et W sont fixées par deux conditions : Etendue de l'échelle E_{mx}/e_{mi} et valeur de la plus petite f. e. m., e_{mi} qu'on se propose de mesurer.

On est ainsi conduit au système de résolution suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r}{FW} = s_p \\ e = \frac{r \cdot F}{R_{mx} W} \\ \frac{E}{e} = \frac{R_{mx}}{F} \end{array} \right.$$

Avec les conditions limites : $r \geq 5$ $W \geq 5 \cdot 10^4$

Avec $R_{mx} = 12.000 \text{ ohms}$ on trouve :

De 1 à 45 μv	$r = 5,$	$W = 11 \cdot 10^4$	$F = 240$
De 15 à 200 μv	$r = 10,$	$W = 5 \cdot 10^4$	$F = 1000$
De 150 à 1000 μv	$r = 50,$	$W = 5 \cdot 10^4$	$F = 2500$

RÉALISATION. — Ces valeurs sont réalisées avec les boîtes « Assoprécis » de la firme A. O. I. P. Les résistances sont fixées à 1/1000ème près, pour W, F, et R. Une précision plus grande a été exigée pour la résistance r. En effet, il est facile de voir qu'on a sensiblement : $de/e = dr/r$. On a utilisé une résistance en manganine dont la valeur, au moment des mesures, a été déterminée à 1/10.000 près à la température de 20°. Le boîtier en matière isolante est lui-même enfermé dans une boîte en bois, entièrement remplie d'ouate et recouverte de feutre.

Il faut éviter toutes les f. e. m. de contact. Le fil de câblage est pris sur une même longueur de fil de cuivre. Un seul interrupteur est utilisé, ses contacts sont en cuivre, noyés dans la paraffine. Tout inverseur ou combinateur est

prohibé. Les deux fils de cuivre de la pile thermoélectrique sont introduits dans le circuit par deux bornes en cuivre.

On supprime d'autres f. e. m. parasites et des différences de température le long des fils en les mettant sous un blindage métallique réuni électriquement à la masse du galvanomètre et à la boîte métallique dans laquelle se trouve le potentiomètre.

De cette façon, il n'y a pas de déplacement sensible du spot lorsqu'on remplace les couples par un court-circuit en cuivre, à condition que l'isolement thermique des bornes de la résistance r soit convenable.

b) *Type « Meci »*. — Le potentiomètre « SKM » à courant continu est construit spécialement pour la mesure précise des petites f. e. m. jusqu'à 160 *mv*. Le dispositif dit « à pont double » reporte ingénieusement les résistances de contact dans le circuit du galvanomètre, où elles sont sans importance. Des précautions spéciales sont prises pour lutter contre les f. e. m. parasites d'origine thermoélectrique, et pour annuler les variations de résistance dues aux variations de température.

L'appareil possède une haute fidélité, de l'ordre de 1/10 de μv . On a par lecture directe les 1/2 μv , et les 1/10 sont lus par déviation du spot, après mesure de la sensibilité du galvanomètre. Son emploi est aussi sûr et beaucoup plus pratique que celui du montage HAUSRATH.

B. Le Galvanomètre. — L'appareil utilisé a été construit par M. FOURETIER et la maison CULMANN. C'est un modèle à résistance moyenne (40 *ohms*) et shunt magnétique réglable. Des dispositifs spéciaux assurent un champ radial sur une grande hauteur ; le cadre, très sensiblement amagnétique est équilibré avec précision, aussi sa fidélité est très poussée. Les bornes sont munies de contacts en cuivre, et le courant arrive au cadre par deux lamelles d'or. Il est utilisé en régime apériodique de façon à suivre les petites oscillations de la f. e. m. sans perturber le mouvement.

Mesure de la sensibilité en volt. — a) Avec le montage HAUS-RATH. La résistance du circuit galvanométrique étant absolument fixe, s_v est une grandeur bien définie. On met en court-circuit les deux bornes de la pile thermique et on applique des f. e. m. calculables.

Le courant i qui traverse l'appareil est :

$$i = \frac{E X F/g}{(W+P)(F+R+X)+F(R+X)} \text{ avec } X = \frac{gr}{g+r}$$

On trace la courbe $i/D = f(D)$ D étant l'élongation mesurée sur le papier enregistreur. Pour $D < 12$ cm. les points s'alignent sur une parallèle aux abscisses dont la valeur est s_i . On mesure au pont la résistance du galvanomètre g et celle des couples p ; les soudures étant de chaque côté dans un mélange eau-glace.

On a $s_v = (g + p + r) s_i$, avec $p = 2,192$ ohms à 0° , $g = 41,20$ ohms, $r = 10$ ohms, $s_i = 37,91 \cdot 10^{-10}$ ampère, il vient $s_v = 0,201 \mu v/mm$ à $2m$.

b) Avec le potentiomètre Meci. — On établit au pont une résistance en fil de cuivre égale à la résistance du couple et on la monte à la place de ce dernier, dans un boîtier isolé thermiquement. On applique alors des tensions e croissantes de 0 à $20 \mu v$ et on note les élongations D . Les quotients e/D sont constants à 0,3 % près.

Ce potentiomètre a été utilisé avec une pile de résistance plus faible (1 ω ,14) et un équipement mobile de galvanomètre plus sensible. On avait alors $s_v = 0,169_6 \mu v/mm$ à $2m$.

La résistance du circuit n'est pas constante comme précédemment, mais pour une variation de $100 \mu v$, elle ne change que de 0,1 ohm. Les plus grandes élongations mesurées ne dépassent pas $10 mm$., soit au maximum $2 \mu v$. Le circuit étant d'environ 40 ohms, la sensibilité reste la même à 0,005 % près. Des mesures d'élongation beaucoup plus grandes ne seraient donc pas interdites de ce fait.

C. **L'appareil enregistreur.** — C'est le « Simple drum Camera » de la Cambridge Cie.

Nous avons modifié le train d'engrenages de façon que la durée de rotation pour un tour soit de 2 heures, et placé une fente de 0,5 mm. derrière la lentille cylindrique, le plus près possible du tambour pour pouvoir opérer en lumière diffuse, tout en gardant un fond d'enregistrement absolument blanc. On munit le tambour d'un papier « dur » à grand contraste et on développe dans un révélateur chargé en hydroquinone.

L'emploi de cet appareil en cryoscopie est nouveau. Les différents auteurs déterminent le palier de température par des pointés du spot toutes les 5 minutes, par exemple. Avec notre dispositif, nous obtenons une courbe continue et il est possible de placer une droite à $1/4$ de mm. près au milieu des petites oscillations du spot. Aucune irrégularité brusque ni aucune variation, même très lente, ne peut passer inaperçue.

Enfin, l'obtention d'un document conservable facilite ultérieurement l'interprétation de la mesure.

3° La mesure de la concentration.

Les concentrations des solutions aqueuses étudiées ont été mesurées à l'Interféromètre Lord Rayleigh-Löwe-Zeiss, comme il sera expliqué dans la 4^e partie de ce mémoire.

Toutes les solutions titrées ont été établies sur une balance Becker's Sons sensible au $1/10$ de mg. même pour une charge de 200 gr. La boîte de poids en laiton doré a été vérifiée, et nous avons fait, bien entendu, les corrections de poussée de l'air. Dans le cas des acides molybdiques et tungstique, M^{lle} MURGIER, qui a une pratique sûre de ce genre de mesures, nous a établi à $1/1000$ près, par titrimétrie, des solutions mères qui nous ont servi à obtenir pondéralement les solutions diluées.

De toute façon, la concentration a toujours été exprimée en molécules-gramme pour 1000 g. de solution.

4° Conduite des mesures.

On prépare d'abord, à la glacière, à l'aide d'eau distillée, une quantité suffisante de glace. Cette glace bulleuse est concassée en fragments ni trop petits (ils obtureraient l'agitateur), ni trop gros (ils ne se déplaceraient pas dans le liquide), puis lavée à l'eau distillée. Dans chaque compartiment, on verse 600 gr. d'eau distillée et 400 gr. de glace environ. Le vase est soigneusement obturé et le thermostat rempli par 25 à 30 kg. de glace commerciale. Une 1/2 heure après la mise en marche des agitateurs, on atteint une température stationnaire qui fixe le « zéro » de l'appareil. Il est de l'ordre de $0^{\circ},000.050$. On le fait varier si on change les quantités de liquide dans chaque compartiment et surtout si on fait varier la vitesse d'agitation. Aussi, il est nécessaire de l'enregistrer pendant 3/4 d'heure, pour s'assurer de sa fixité.

On ajoute alors quelques cm^3 d'une solution concentrée du produit à étudier, préalablement refroidie à 0° . Le spot se déplace immédiatement. On revient à l'équilibre par le jeu du potentiomètre. Au bout

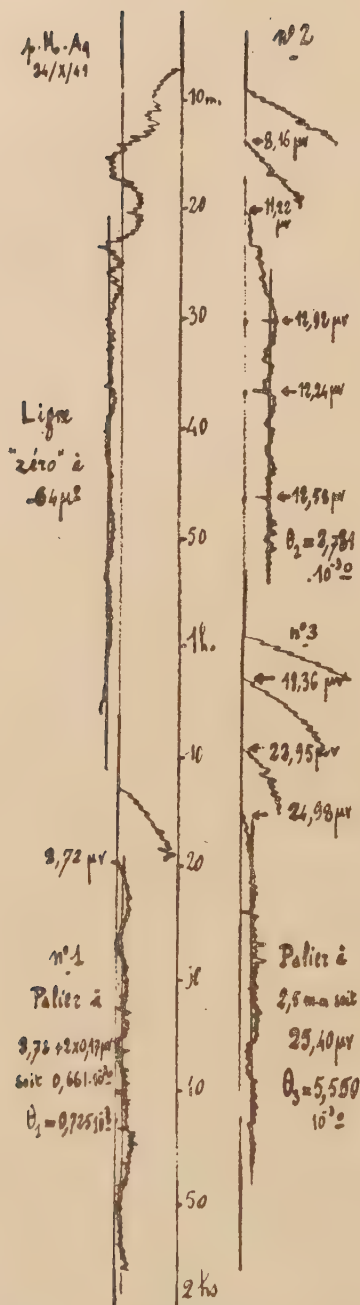


FIG. 7. — Photographie d'une bande d'enregistrement sur laquelle on a ajouté une échelle des temps. Dimensions réelles : 42 cm. x 12 cm.

de quelques minutes, on arrive au palier à 1 ou 2 μv près. Pour suivre facilement les variations de température qui pourraient se produire alors, on ne ramène pas constamment à zéro. On trace ainsi, pendant au moins 1/2 heure, une courbe qui oscille autour d'une droite moyenne qui doit être parallèle et à quelques mm. de la ligne zéro. On mesure cette élongation moyenne qu'on ajoute algébriquement au nombre de μv entiers lu sur le potentiomètre.

Puis, débranchant le galvanomètre, mais sans arrêter les agitateurs, on effectue à la trompe un prélèvement de 50 cm³, qu'on verse dans un flacon préparé à cet effet et qui est, immédiatement, soigneusement bouché et picéiné.

On remplace les 50 cm³ par un égal volume d'une nouvelle solution à 0°. La concentration augmente, le spot dévie à nouveau... On effectue ainsi 4 ou 5 mesures. A la dernière, on prélève aussi du liquide dans l'autre compartiment, afin de vérifier que sa concentration est bien nulle et qu'aucune fuite ne s'est produite autour de la cloison d'ébonite.

Enfin, on passe les solutions à l'interféromètre et on dépouille l'enregistrement photographique.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1° Etalonnage du couple.

Il est fait avec du chlorure de potassium RP Poulenc recristallisé. On construit la courbe $\frac{e}{m} = f(\sqrt{m})$. L'extrapolation à l'origine donne $(e/m_0) = 0,01722$. La valeur théorique de l'abaissement moléculaire est 3,716. Le quotient est 215,8. Donc, si on peut admettre la proportionnalité de la température θ à la f. e. m. e , on a la relation d'étalonnage $\theta = 215,8 e$. Pour le vérifier, nous nous sommes adressés aux valeurs très précises données par JÖRN LANGE (109). Il représente ses résultats expérimentaux en ajoutant à la

formule simple de DEBYE le terme correctif $B_0 m$. Pour KCl $B_0 = -0,5$.

Il écrit :

$$1 - \varphi = 0,372 \sqrt{m} - 0,5 m.$$

On en tire :

$$\theta = 3,716 m - 1,382 m^{3/2} + 1,858 m^2$$

avec une erreur inférieure à 0,3 % si $m < 0,050$. On calcule ainsi θ à l'aide de m mesuré à l'interféromètre et on forme les

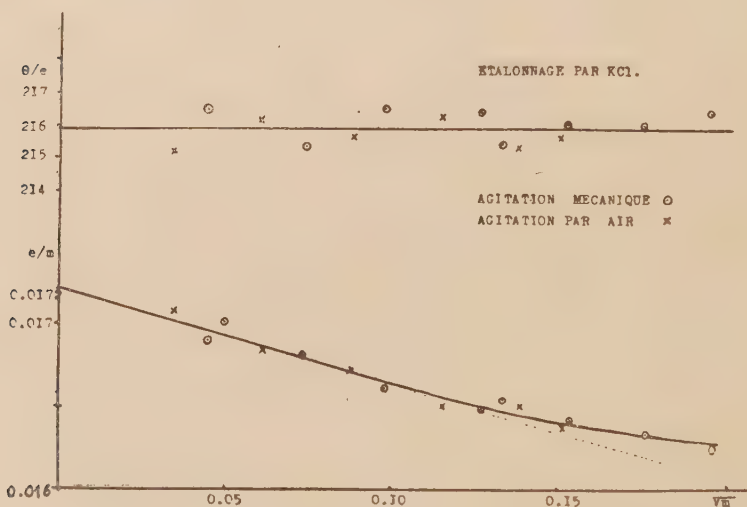


FIG. 8.

quotients θ/e . Ils se placent autour de la droite $\theta/e = 215,87$. On écrira donc en degré et volt : $\theta = 215,9 e$ (Tableau 1).

A la sensibilité de $0,17 \mu v/mm.$ à 2 m., un déplacement du spot de 1 mm. correspond à $37 \mu^\circ$. Par conséquent, un degré donnerait une longueur de 27 m.

Précision des mesures de température. — La relation d'étalonnage $\theta = K e$ donne $d\theta = K. de + e. dK$. L'erreur absolue $K de$ se compose de 2 termes : 1° l'erreur sur la position du palier qu'on peut tracer sur l'enregistrement à $1/4$ de mm., soit $10 \mu^\circ$. 2° l'erreur sur la détermination du « zéro » du

TABLEAU I.
Étalonnage par KCl.

$10^3 m$	$10^6 \epsilon$	e/m	$10^3 \theta$	θ/e
Agitation mécanique.				
2.024	34.20	0.01690	7.404	216.50
2.515	42.88	0.01705	9.185	214.21
5.615	94.44	0.01682	20.337	215.35
9.86	163.77	0.01661	35.466	216.56
16.46	271.59	0.01650	58.779	216.43
17.94	296.90	0.01655	63.956	215.41
23.77	390.54	0.01643	84.336	215.95
31.24	510.77	0.01635	110.308	215.92
38.70	628.87	0.01625	136.108	216.43
Agitation par air.				
0.96	16.40	0.01708	3.530	215.24
3.84	64.66	0.01684	13.978	216.17
7.92	132.50	0.01673	28.574	215.66
13.50	222.83	0.01651	48.190	216.26
19.44	321.01	0.01651	69.097	215.26
23.55	385.80	0.01638	83.170	215.57

couple, c'est-à-dire de la f. e. m. résiduelle. Elle se compose des f. e. m. parasites faibles et parfaitement stables dues au montage et d'autres beaucoup plus importantes, dues au fonctionnement des agitateurs. On a dit les précautions prises pour les maintenir constantes et d'une valeur moyenne correspondant à 50 μ^0 .

A total, le premier terme K . de vaut 60 micro-degrés.

Le deuxième terme donne l'erreur d'étalonnage. On a $K = \theta/e$. θ est défini, d'après la concentration m par une relation dont le terme principal est $\theta = \lambda m$. On a donc $K = \lambda m/e$, ce qui donne :

$$dK = \frac{\lambda}{e} dm + \frac{m}{e} d\lambda + \frac{m}{e^2} de.$$

m est obtenu à l'interféromètre. On verra que $dm = 0,8 \cdot 10^{-5}$.

L'erreur absolue sur λ vaut 10^{-3} d'après J. LANGE.

On sait que $de = 60 \mu^{\circ}$ soit $0,28 \mu v$. Il vient donc :

$$dK = \frac{30}{e} 10^{-6} + \frac{m}{e} 10^{-3} + \frac{m}{e^2} 10^{-6}$$

Pour la plus grande concentration utilisée $m = 0,040$ on trouve $dK = 0,1$.

La courbe $K = \frac{\theta}{e}$ fig. 8, montre que K est bien effectivement déterminé à cette précision même pour des valeurs plus petites de m .

En résumé, on a

$$d\theta = 60 \cdot 10^{-6} + 0,1 e ;$$

par suite, une température de $0^{\circ},001$ est mesurée à $60 \mu^{\circ}$ près et celle de $0^{\circ}1$ à $100 \mu^{\circ}$ soit à $0,1 \%$.

Il faut remarquer que l'importance du 2^e terme qui est dû aux erreurs d'étalonnage diminue avec e et devient négligeable aux très petites différences de température, ce qui est particulièrement avantageux, puisque l'extrapolation à l'origine n'en est pas affectée. De plus, ce terme n'intervient pas du tout sur les valeurs relatives des températures, car leur rapport est égal au rapport des f. e. m. qui est indépendant du facteur d'étalonnage.

2^o Essai avec le sulfate de potassium.

Nous avons choisi, pour vérifier le fonctionnement de notre appareil, un électrolyte fort à anion bivalent, de façon à pouvoir comparer son coefficient d'activité à celui d'électrolytes du même type étudiés ensuite. (Tableau II)

$$\text{La loi limite de DEBYE-HÜCKEL } 1 - \varphi = \frac{\epsilon^2}{6 D k T} \chi \frac{\sum n_i z_i^2}{\sum n_i}$$

donne pour ce sel à 0° avec les valeurs numériques indiquées plus loin, $1 - \varphi = 1,299 \sqrt{m}$. φ est le rapport de l'abaissement moléculaire à la concentration m avec celui correspondant à $m = 0$, ici, $3 \times 1,858 = 5,574$.

Notre courbe expérimentale $1 - \varphi = f(\sqrt{m})$ admet bien cette tangente à l'origine, mais dès $m = 5 \cdot 10^{-3}$ les points s'en écar-

TABLEAU II.

SO_4K_2 .

10^3m	10^3q	$1-\varphi$
1.44	7.720	0.043
2.40	12.561	0.062
3.97	20.485	0.075
7.75	38.967	0.098
12.35	60.441	0.122
13.22	64.474	0.125
20.75	98.668	0.147
28.23	131.862	0.162

tent très nettement. Il faut faire intervenir le rayon moyen des ions.

La formule de GRONWALL-LA-MER-GREIFF donne pour des électrolytes de ce type

$$\begin{aligned} \frac{1-\varphi}{-z_1 z_2} = & 6,89402 \frac{1}{10^8 a} \sigma + 0,47532 \frac{(z_1+z_2)^2}{10^{16} a^2} \left[\frac{1}{2} X_2 - 2 Y_2 \right] \\ & - 0,32769 \frac{(z_1+z_2)^2 (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)}{10^{24} a^3} \left[\frac{1}{2} X'_3 - 3 Y'_3 \right] \\ & - 0,32769 \frac{(z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)^2}{10^{24} a^3} \left[\frac{1}{2} X_3 - 3 Y_3 \right] \end{aligned}$$

avec :

$$\sigma = \frac{1}{x} - \frac{0,5}{1+x} - \frac{1}{x^2} \text{Log}_e (1+x) \quad x = \chi a$$

et

$$\chi = \frac{4 \pi \epsilon^2}{D k T} \sum n_i z_i^2$$

Les notations sont celles des auteurs (105), qui donnent aussi une table numérique des expressions entre crochets. Nous avons pris : $N = 6,061 \cdot 10^{23}$, $\epsilon = 4,774 \cdot 10^{-10}$, $k = 1,372 \cdot 10^{-16}$, $D = 87,57$ à 0° d'après la formule de WYMAN. Enfin $T = 273^\circ$.

Pour $SO_4 K_2$ on trouve $\chi = 0,563 \cdot 10^8 \sqrt{m}$

Nous avons tracé les courbes pour $a = 1 \text{ \AA}$, $2 \text{ \AA}$ et $3 \text{ \AA}$. On constate que les points expérimentaux se placent entre les courbes $1 \text{ \AA}$ et $2 \text{ \AA}$ mais très près de cette dernière. Nous proposons la valeur $1,8 \text{ \AA}$ qui correspond aux deux derniers points les plus précis.

HOVORKA-RODEBUSH (89), ont donné en 1925 $a = 1,09 \text{ \AA}$. Mais il faut remarquer : 1° que leur courbe expérimentale ne comporte que trois points ; 2° que la formule primitive de DEBYE qu'ils emploient a été reconnue, depuis, incorrecte pour les molécules ayant des ions de valences différentes. En fait, leur premier point se place au-dessus de la tangente-limite et est par conséquent sans valeur ; le deuxième est sur la courbe de $2 \text{ \AA}$; le troisième sur celle de $2,5 \text{ \AA}$. M^{lle} QUINTIN a montré (128) que le rayon moyen ainsi déterminé est de l'ordre de grandeur de la moyenne arithmétique des rayons des deux ions, calculés aussi par la formule de DEBYE. Cependant, le rayon indiqué pour SO_4^{--} dans SO_4Cd et SO_4Cu est de $1,3$ ou $1,8 \text{ \AA}$, c'est-à-dire au plus égal à celui que nous trouvons pour SO_4K_2 . Par contre on a une bonne vérification si on envisage les rayons calculés par la formule de STOKES. M. DARMOIS (129) donne, d'après HARTLEY et RAIKES $a_k = 1,22$ et ailleurs (146) $a \text{SO}_4 = 2,24$ d'où $a \text{SO}_4\text{K}_2 = 1,73 \text{ \AA}$.

3° Acide molybdique dit « de Graham ».

Il a été préparé à partir d'un molybdate de baryum par M^{lle} M. MURGIER (139) suivant une technique qui lui permet d'avoir des solutions stables titrant plus de 2 MoO_3 par litre.

Nous en avons fait la cryoscopie pour des molarités en Mo allant de $2 \cdot 10^{-3}$ à $209 \cdot 10^{-3}$. La concentration est mesurée jusqu'à $20 \cdot 10^{-3}$ à l'interféromètre RAYLEIGH-ZEISS, et au-dessus par titrimétrie sur 100 cm^3 à l'aide de solutions décimales de soude à la précision du $1/1000$. Les résultats ont déjà été donnés dans une note à l'Académie des Sciences (131). Les températures y sont indiquées comme étant obte-

nues à partir de la relation d'étalonnage $\theta = 211\ e$, différente de celle que nous avons donnée plus haut. Cela tient à ce que nous utilisions alors un couple de construction un peu différente. Les valeurs du tableau de résultats n'en sont pas affectées (Tableau III).

TABLEAU III.
Acide molybdique soluble.

m	$10^3\theta$	θ/m
0.00221	2.58	1.18
0.00342	3.85	1.14
0.00383	4.17	1.10
0.00523	5.49	1.05
0.00604	6.21	1.03
0.00867	8.29	0.96
0.01050	9.72	0.925
0.0122	10.78	0.883
0.0222	15.93	0.717
0.0380	20.48	0.539
0.0405	19.86	0.490
0.0457	21.17	0.463
0.0533	23.87	0.448
0.0678	25.97	0.383
0.0801	29.37	0.366
0.0907	32.22	0.355
0.1400	40.33	0.288
0.1805	52.22	0.289
0.2090	57.27	0.274

L'extrapolation à l'origine de la courbe $\theta/m = f(\sqrt{m})$ donne $(\theta/m)_0 = 1,39$.

Soit $(\text{Mo}_x\text{O}_z)\text{H}_y$ la formule de cet acide. On est en droit de supposer qu'il donne $y + 1$ ions. L'abaissement moléculaire limite est alors $1,858 (1 + y)$.

La molarité m est mesurée en atomes de Mo. S'il y en a x dans la molécule, l'abaissement sera x fois plus petit, soit $1,858 (1 + y)/x$. On a $1,858 (1 + y)/x = 1,39$ $1 + y = 3/4 x$.

Au minimum $y = 2$ alors $x = 4$ et la formule est :



Il s'agit donc d'un acide analogue à l'acide métatungstique, qu'on peut appeler métamolybdique.

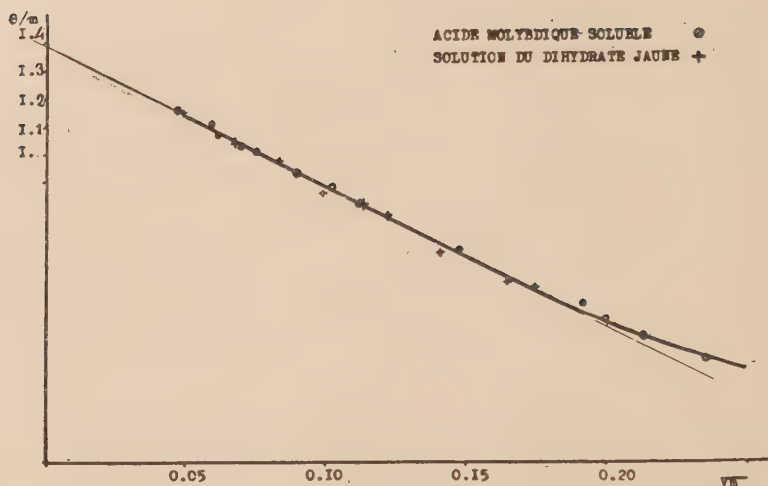


FIG. 9.

4° Solution du dihydrate molybdique.

ROSENHEIM (134) en a fait la cryoscopie en 1903 sans tracer la courbe des abaissments moléculaires et sans tenir compte de l'ionisation. Il trouve des masses moléculaires de 576 et 593 et pense à une molécule associée, car $\text{MoO}_4\text{H}_2 = 162$.

MAZZUCHELLI et ZANGRILLI (135) opèrent dans d'aussi mauvaises conditions et donnent $M = 850$.

En réalité, les abaissments de température ne dépassent guère le 1/100 de degré et ces auteurs les déterminent avec de grosses erreurs.

Nous avons repris ces mesures sur des solutions préparées par M^{lle} MURGIER qui a précisé les conditions exactes de la préparation (133). Comme précédemment, les concentrations mesurées en Mo pour 1.000 g. de solution ont été déterminées à l'interféromètre à l'aide d'une solution mère de titre connu par titrimétrie, au 1/1000 près. La courbe d'étalonnage de l'appareil est exactement la même que celle obtenue avec l'acide précédent. Il en est de même en cryoscopie. Tous les points expérimentaux se groupent autour de la courbe $\theta/m = f(\sqrt{m})$ de l'acide métamolybdique (Tableau IV).

TABLEAU IV.
Solution du dihydrate.

m	10 ³ g	θ/m
0.0024	2.82	1.17
0.0050	5.30	1.06
0.0073	7.34	1.006
0.0101	9.11	0.905
0.0123	10.80	0.878
0.0150	12.54	0.836
0.0207	14.75	0.713
0.0277	17.02	0.614
0.0306	18.22	0.595

Pour $\sqrt{m} < 0,155$ cette courbe est une droite qui passe à l'origine par $(\theta/m)_0 = 1,39$. Il s'agirait donc du même acide.

ONNELAITRE (136) a utilisé l'acide de Graham pour obtenir quelques points de la courbe de p_H de l'acide du dihydrate. Cette courbe montre une discontinuité nette pour $p_H = 3,5$ au passage du composé 4 $(\text{MoO}_3) \text{Na}_2\text{O}$. M. DARMOIS a fait cristalliser le sel 4 $(\text{MoO}_3) (\text{NH}_4)_2\text{O}$ en décomposant le dimolybdomalate d'ammonium par l'ammoniaque. Au cours de ses recherches sur les complexes molybdomaliques il était amené à penser que le dimolybdomalate d'ammonium dérivait d'un acide tétramolybdique (147).

TRAVERS et MALAPRADE ont obtenu les tétramolybdates de sodium et de potassium (132).

En conclusion : *L'acide molybdique obtenu soit par attaque sulfurique d'un molybdate de baryum, soit par dissolution du dihydrate jaune $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est l'acide métamolybdique $(\text{Mo}_4\text{O}_{13})\text{H}_2$. Les tétramolybdates connus sont des sels de cet acide.*

5° Acide métatungstique.

Il nous a paru intéressant de le comparer à l'acide métamolybdique. Des solutions de cet acide ont été fournies par

M^{lles} CORDIER et MURGIER qui le préparent suivant la méthode PÉCHARD, mais à des concentrations bien supérieures (137).

La mesure de la concentration des solutions cryoscopées a été faite comme pour les acides molybdiques à des molarités en W_4 allant de $0,7 \cdot 10^{-3}$ à $70 \cdot 10^{-3}$ et correspondant à des abaissements de température de $3,82$ à $226,13 \cdot 10^{-3}$ degré. La courbe des abaissements moléculaires passe bien par la valeur prévue $3 \times 1,858$.

La cryoscopie de cet acide a déjà été faite par COPEAUX, mais pour des concentrations plus grandes que $54 \cdot 10^{-3}$, seulement, et aussi par SOBOLEFF (139) qui mesure au thermomètre des abaissements de température jusqu'à $18 \cdot 10^{-3}$. Les abaissements moléculaires qu'il trouve seraient systématiquement plus grands que les nôtres.

On peut se demander si la méthode de surfusion était utilisée d'une façon convenable, avec les corrections qu'elle implique.

Pour confronter nos résultats avec la théorie de DEBYE-HÜCKEL, nous avons tracé la courbe $1 - \varphi = f(\sqrt{m})$ (Tableau V).

TABIEAU V.

$W_4O_{13}H_2$.

m	$10^3 \theta$	$1-\varphi$
0.0007	3.82	0.02
0.0021	10.78	0.09
0.0037	17.60	0.145
0.0057	25.62	0.193
0.0132	51.15	0.305
0.0187	71.10	0.317
0.0251	89.47	0.357
0.0265	96.22	0.349
0.0352	124.71	0.364
0.0482	166.28	0.381
0.0685	226.13	0.407

La pente à l'origine est bien 1,30 en conformité avec la loi limite. Mais dès $\sqrt{m} = 0,02$ soit $m = 0,4 \cdot 10^{-3}$, la courbe quitte la direction de cette tangente et prend des valeurs *supérieures*. On est alors complètement en dehors du domaine d'application de la loi de DEBYE. Il ne s'agit plus du tout d'un électrolyte fort. D'ailleurs, de $m = 70 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à $m = 15 \cdot 10^{-3}$,

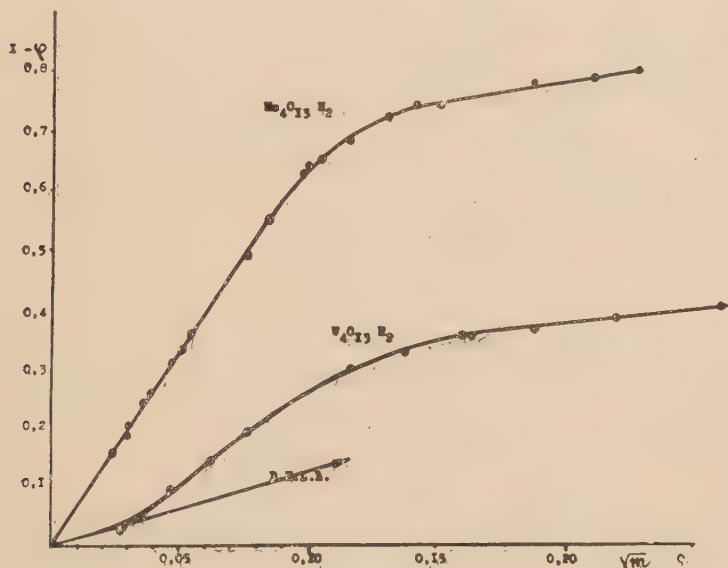


FIG. 10.

l'abaissement est de l'ordre de $2 \times 1,86$. Ce n'est qu'à partir de cette concentration que la courbe $\frac{\theta}{m}$ se relève rapidement et se dirige vers $3 \times 1,86$.

Nous avons porté sur le même graphique (fig. 10), les valeurs de $1 - \varphi$ pour l'acide molybdique en rapportant sa concentration à Mo_4 . L'écart avec la loi de DEBYE est beaucoup plus grand. Même aux plus petites concentrations, la pente est beaucoup plus grande que celle voulue par la loi limite.

Le fait que ces acides s'éloignent des électrolytes forts, se voit beaucoup mieux par le calcul de l'activité selon les idées de G. N. LEWIS.

6° Activité des acides molybdique et tungstique.

Le rapport de l'activité a à la molarité m est donné par

$$\log_e \gamma = - \int_0^m \frac{j}{m} dm - j + K \int_0^m \theta/m. dm$$

où j représente la quantité précédente $1 - \varphi$ écart à la loi limite de RAOULT. On se bornera aux deux premiers termes, le troisième étant négligeable aux concentrations envisagées.

a) *Acide métamolybdique.* — De la courbe $1 - \varphi$ on déduit la relation expérimentale $j/m = 6,6/\sqrt{m} - 400 m$ qui convient jusqu'à $m = 0,030$ la concentration étant maintenant mesurée en Mo_4 . L'intégration donne :

$$\log_{10} \gamma = - 8,6 \sqrt{m} + 261 m^2$$

b) *Acide métatungstique.* — De la même façon, on trouve $j/m = 2,7/\sqrt{m} - 100 m$ qui conviendrait jusqu'à $m = 0,050$.

Cette formule donne :

$$\log_{10} \gamma = - 3,52 \sqrt{m} + 65,13 m^2$$

c) *Sulfate de potassium.* — Il est intéressant de comparer ces valeurs avec celles fournies par SO_4K_2 qui est un électrolyte fort du même type de valences.

On peut admettre $j = 1,30 \sqrt{m}$ jusqu'à $m = 0,025$. Il vient :

$$\text{Log}_e \gamma = - 3 j = - 3,9 \sqrt{m}$$

$$\log_{10} \gamma = - 1,69 \sqrt{m}$$

On pourrait avoir, mais sans aucun intérêt, une formule plus exacte et allant jusqu'à des concentrations plus élevées, en utilisant la formule de DEBYE qui donne $\log \gamma$ en fonction de la force ionique et du rayon moyen des ions.

Le tableau VI des valeurs comparatives de γ renseigne sur les forces relatives de ces deux acides, par rapport à celle d'un électrolyte fort. Par exemple, à la concentration de 0,010 M, 70 % des ions sont actifs pour le sulfate de potas-

sium, alors que pour l'acide métatungstique, il n'y en a que 45 % et seulement 15 % pour l'acide métamolybdique.

TABLEAU VI.
Coefficient d'activité.

$10^3 m$	Mo $O_{15}H_2$	W $_4O_{15}H_2$	SO $_4K_2$
1	0.536	0.774	0.884
2	0.413	0.697	0.840
4	0.288	0.601	0.782
5	0.250	0.565	0.760
10	0.146	0.451	0.678
20	0.077	0.337	0.577
30	0.056	0.280	0.509

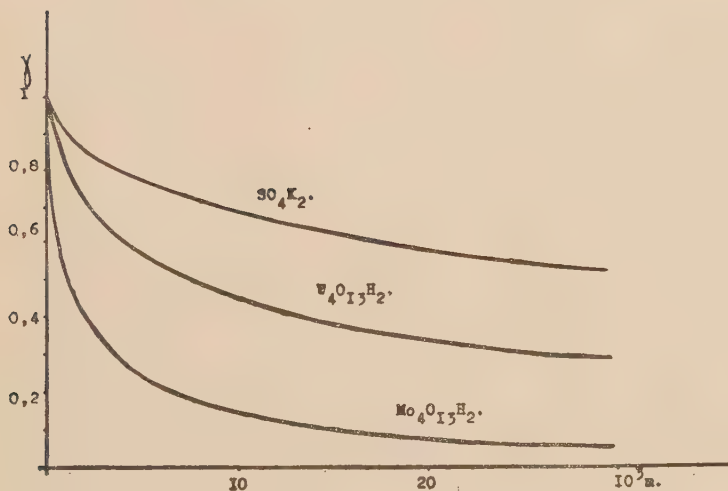


FIG. 11.

7° Paramolybdate d'ammonium.

Sa composition chimique a été très étudiée. Plusieurs formules ont été proposées ; deux seulement sont à retenir.

D'après DELAFONTAINE (141) ce serait :



d'après ROSENHEIM (142) :



TRAVERS et MALAPRADE (143) pensent que cette formule est la plus probable. KLASON (144) n'y voit pas un composé nouveau, mais un sel double formé de bimolybdate et trimolybdate. On a même pensé que le paramolybdate n'existait pas en solution.

L'analyse chimique est délicate, car la première formule donne 63,4 % de MoO_3 et la deuxième 63,9 %.

La cryoscopie a été faite dans le sel de GLAUBER, par deux élèves de M. DARMOIS : PÉRIN (145) et PIERRET. Suivant le schéma de DELAFONTAINE, on doit avoir 7 ions, soit un abaissement moléculaire limite de $3,37 \times 7 = 23,6$. Suivant celui de ROSENHEIM, ce serait $3,37 \times 11 = 37$; mais, si les concentrations sont exprimées en Mo_7 au lieu de Mo_{12} , on trouve $37 \times 7/12 = 21,6$. PERRIN trouve 23 ± 2 et PIERRET $23,9 \pm 2$. Ces résultats s'accordent plutôt avec la formule en Mo_7 , mais la précision des mesures n'exclut pas celle en Mo_{12} . En solution aqueuse, des mesures ont été faites par M. TRAVERS (143) — qui trouve soit 7, soit $11,2 \pm 1,6$ ions — et VALLEAUX (127) à une précision plus grande, mais cependant insuffisante.

Nous avons été conduits à déterminer la courbe des abaissments moléculaires par un très grand nombre de points, pour des températures allant de 2.10^{-3} à 319.10^{-3} . Les concentrations ont été mesurées directement à l'interféromètre pour $m < 0,010$. Les solutions de molarités plus grandes ont dû être diluées pondéralement, pour pouvoir être passées à l'appareil de ZEISS à chambres de 2 cm. Comme pour les corps étudiés précédemment, la molarité est exprimée en nombre de molécules-gramme pour 1000 g. de solution, celle-ci étant comptée avec $M = 1.164$, masse moléculaire du sel anhydre, suivant DELAFONTAINE. Dans cette hypothèse, la constante à l'origine doit être $7 \times 1,858 = 13$. Si le corps se dissocie en 11 ions, suivant le schéma de ROSENHEIM, ce serait $11 \times 1,858 = 20,44$; mais comme on exprime la concentration en Mo_7 , on trouverait $20,44 \times 7/12$ soit sensiblement 12.

La courbe des abaissments moléculaires comprend deux parties (Tableau VII) :

TABLEAU VII.
Paramolybdate d'ammonium.

10^3m	$\sqrt[4]{m}$	10^3g	θ/m	$I-\varphi$
0.094		1.90	20.13	
0.173		3.33	19.25	
0.525		7.83	13.89	
0.664		9.71	14.62	
0.704		9.76	13.86	
0.930		12.86	13.82	
0.963		12.98	13.48	
1.550		19.10	12.32	
1.760		21.00	11.93	
1.783		21.10	11.83	
1.970		22.66	11.50	
2.409		26.80	11.12	
2.501		27.50	11.00	
3.100		32.24	10.40	
3.659		37.05	10.15	
4.560	0.260	43.87	9.62	0.260
6.151	0.280	57.32	9.32	0.283
6.599	0.285	60.26	9.13	0.298
9.00	0.308	60.39	8.72	0.329
10.20	0.318	88.13	8.64	0.335
10.60	0.322	90.21	8.51	0.345
15.91	0.355	128.63	8.09	0.378
17.39	0.363	140.24	8.06	0.380
18.35	0.368	145.51	7.93	0.390
27.80	0.405	205.16	7.38	0.432
29.45	0.414	215.30	7.31	0.438
31.10	0.420	224.25	7.21	0.445
47.40	0.466	314.70	6.64	0.489
49.60	0.472	318.95	6.43	0.505

1^{re} partie de la courbe. — De 0,050 M à 0,006 M, les nombres sont inférieurs aux valeurs limites 12 ou 13. Pour extrapoler correctement, il faut tracer une portion de courbe qui ait même équation que la courbe donnée. On a trouvé qu'on pouvait l'assimiler à un arc de parabole de puissance 4 d'axe parallèle aux abscisses. Dans le système de coordonnées θ/m , $m^{1/4}$, les points expérimentaux s'alignent, et il est possible de faire une extrapolation rectiligne. On trouve

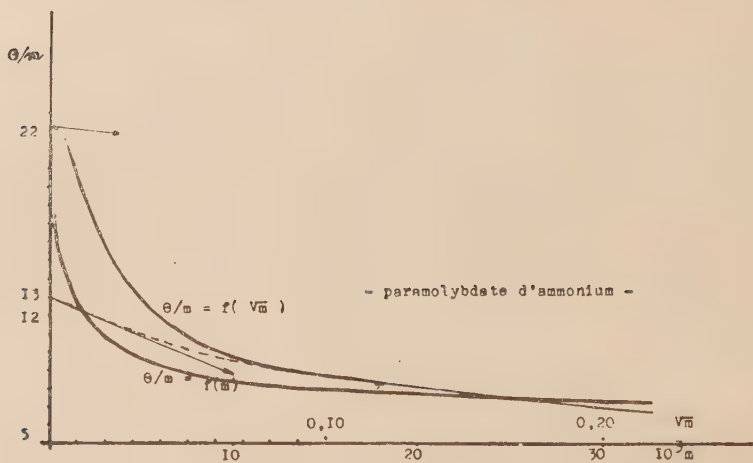


FIG. 12.

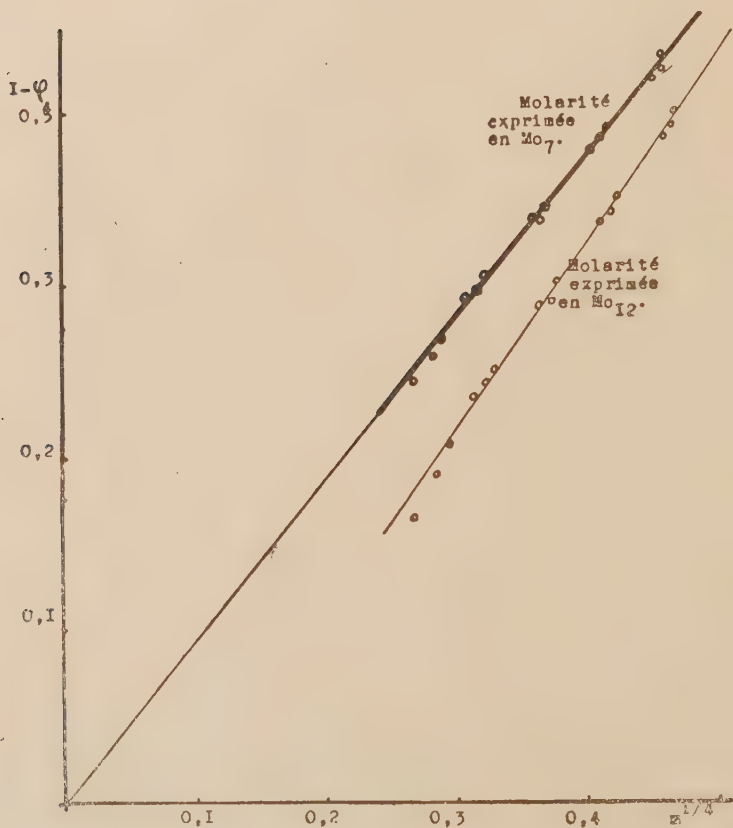


FIG. 13.

$\theta/m = 13 \pm 0,2$. Nos mesures confirment donc la formule de DELAFONTAINE. Cependant, ce système de représentation condense fortement les points et l'extrapolation se fait à partir de $m^{1/4} = 0,25$ alors que la droite n'est déterminée que de 0,50 à 0,25. Aussi, pour étayer ces résultats, nous nous sommes adressés à une fonction plus « sensible » que θ/m , c'est la quantité $1 - \varphi$. Si on calcule φ correctement, on doit trouver une droite qui passe par l'origine. C'est bien ce qui a lieu si on prend $\varphi = \theta/13 m$. On trouve :

$$1 - \varphi = 1,06 m^{1/4},$$

tandis que si $\varphi = \theta/12 m$, les points s'alignent encore convenablement, mais la droite ne passe pas du tout par l'origine. Elle coupe les abscisses aux environs de $m^{1/4} = 0,1$.

En conclusion : Nos résultats cryoscopiques s'interprètent bien avec la formule $(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) (\text{NH}_4)_6$ et sont en désaccord avec la formule $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}) (\text{NH}_4)_{10}$.

Calcul du rayon moyen des ions. — La décroissance rapide de θ/m s'explique dans la théorie de DEBYE-HÜCKEL par la valence élevée de l'anion Mo_7O_{24} . Nous avons cherché à calculer quelles valeurs il fallait donner au paramètre a pour que la théorie s'accorde avec nos résultats. La formule à utiliser est évidemment celle de GRONWALL-LA-MER-GREIFF, pour les électrolytes « dissymétriques », déjà mise à contribution pour le sulfate de potassium. La force ionique est $\mu = 21 m$. Il vient $\chi = 1,49 \cdot 10^8 \sqrt{m}$ et $1 - \varphi = 10,327 \sqrt{m}$ pour la direction de la tangente à l'origine. Avec $z_1 = +6, z_2 = -1, x = 1,49 \cdot 10^8 a \sqrt{m}$,

$$\sigma = \frac{1}{x} - \frac{0,5}{1+x} - \frac{1}{x^2} \text{Log}_e(1+x)$$

la série de GRONWALL donne :

$$1 - \varphi = 4,592 \sigma + 0,88 T_2 - 2,094 T'_3 - 2,586 T_3$$

Les courbes obtenues pour $a = 8 \text{ \AA}$, et $a = 10 \text{ \AA}$, enferment la courbe expérimentale depuis $m = 0,00015$ jusqu'à $m = 0,006$. Le rayon est donc compris entre 8 et 10 $\text{\AA}$. Si on prend $a = 9 \text{ \AA}$, la courbe théorique prolonge aussi exac-

ment que possible la courbe expérimentale. Elles sont communes pour des molarités allant de 0,0002 jusqu'à 0,0035 avec un écart maximum sur $1 - \varphi$ de 0,010 c'est-à-dire à une précision de 0,1 %, supérieure à celles de nos mesures dans ce domaine de concentration. Par conséquent, l'adoption d'un rayon de 9 Å rend compte aussi bien que possible des données expérimentales. On sait que le rayon de l'ion

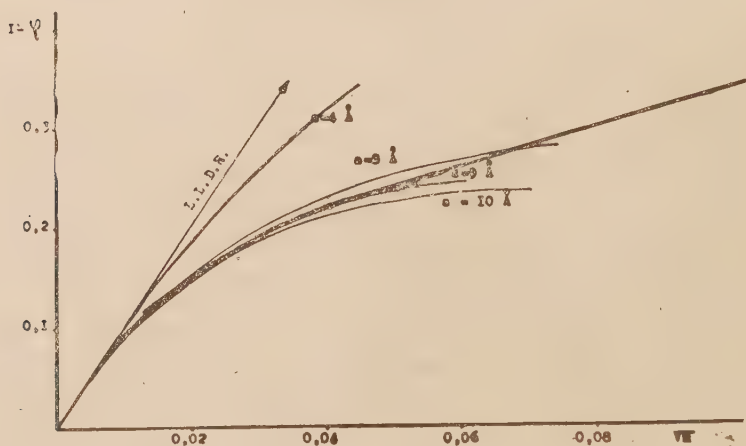


FIG. 14.

NH_4 en solution aqueuse est de 1,33 Å ; peut-on en conclure que Mo_7O_{24} est un gros ion de 16,66 Å ? L'application de la moyenne a des valeurs si différentes semble hasardeuse. De plus, ce nombre est lui-même une moyenne, car la suite de l'étude montre que cet anion ne se manifeste pas en solution étendue. Il s'agirait d'une association d'ions molybdiques plus simples.

2^e partie de la courbe. — Pour les molarités inférieures à 0,006, en effet, les abaisséments moléculaires sont plus grands que 13. Une extrapolation à l'origine est difficile, les mesures n'étant pas assez précises dans cette région.

Les hypothèses possibles font intervenir les ions MoO_4 et Mo_4O_{13} . TRAVERS et MALAPRADE (143) pensent à la for-

mule $3/4 (\text{Mo}_4\text{O}_{13}) \ 5/3 (\text{MoO}_4) \ 6(\text{NH}_4)$. Elle se dissocierait en 9 ions, l'abaissement moléculaire limite serait $(\theta/m)_o = 9 \times 1,86 = 16,74$. Ce point de vue est incompatible avec nos mesures qui donnent des valeurs supérieures pour $m < 0,5 \cdot 10^{-3}$. On peut aussi introduire des ions H : deux formules seulement sont plausibles. Ce sont $7(\text{MoO}_4)\text{H}_86(\text{NH}_4)$ et



auxquelles correspondent des (θ/m_o) de 39 et de 26. Cette dernière semble la plus probable. Pour $m = 0,094$ on a trouvé en effet $\theta/m = 20,13$.

Les ions H qui interviennent ainsi, correspondraient à une acidité très faible et n'auraient pas d'effet cryoscopique aux concentrations moyennes. Il serait d'ailleurs intéressant de faire une étude systématique de la variation du p_H à des dilutions croissantes.

8° Paramolybdate de sodium.

Les déterminations chimiques confirment la formule de DELAFONTAINE (141) $7(\text{MoO}_3) \ 3\text{Na}_2\text{O}, 22 \text{H}_2\text{O}$. PÉRIN et PIERRET en ont fait la cryoscopie dans le sulfate de sodium décahydraté. Les résultats sont plus nets que pour le sel d'ammonium parce que les ions sodium n'interviennent pas. Les abaisséments moléculaires sont alors dans le rapport des masses moléculaires soit — sensiblement — dans celui de 7 à 12. PÉRIN trouve 3,29 et PIERRET 3,78, si on mesure la concentration en Mo_7 . Rappelons que la constante est 3,37. La formule de DELAFONTAINE n'est donc pas à mettre en doute.

Nous en avons fait cependant la cryoscopie en solution aqueuse, pour comparer les résultats avec ceux du paramolybdate d'ammonium. Or, *les points se placent exactement sur la même courbe*, confirmant ainsi, d'une façon indirecte la formule en Mo_7 du sel d'ammonium. A l'identité des courbes cryoscopiques correspond un rayon ionique commun. C'est donc bien le rayon de l'anion qui est prédominant. La substitution de Na à NH_4 (1 à 1,33 Å) n'influe pas sur le

rayon moyen. Enfin, aux faibles concentrations, on constate la même dissociation de l'anion (Tableau VIII).

TABLEAU VIII.
Paramolybdate de sodium.

10 ³ m	10 ³ g	θ/m
0.218	3.88	17.80
0.334	5.51	16.51
0.416	6.57	15.80
0.652	9.03	13.85
1.354	16.56	12.23
2.103	23.78	11.31
5.932	54.46	9.18
10.12	88.14	8.71
12.65	104.36	8.25
19.01	150.18	7.90

En résumé, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

1° Les paramolybdates d'ammonium et de sodium ont le même type de formule qui est celui donné en 1865 par DELAFONTAINE (Mo_7O_{24}) M_6 .

2° La théorie de DEBYE-HÜCKEL sous la forme développée par GRONWALL, LA MER et GREIFF s'accorde avec les données expérimentales, si on admet un rayon ionique moyen de 9 Å.

3° Aux molarités inférieures à $6 \cdot 10^{-3}$ l'anion Mo_7O_{24} se dissocierait en un ion métamolybdique $\{\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ et trois ions normaux MoO_4 .

III

CRYOSCOPIE DANS UN EUTECTIQUE

MULLER a montré (111) que la température d'eutexie d'un sel ou de plusieurs sels avec l'eau, est d'une réalisation plus facile que celle de fusion d'un hydrate salin au point de transition, ou au point indifférent.

Du point de vue théorique, les avantages de ces méthodes sont les mêmes : On utilise toujours un milieu salin, où les ions du sel de fond ont une concentration très grande. L'« activité » de l'électrolyte ajouté reste, sensiblement, constante et seuls les ions distincts de ceux du solvant ont une action cryoscopique.

Pour utiliser les méthodes de la cryoscopie de précision, nous avons d'abord vérifié qu'on obtenait bien la température d'eutexie en ajoutant, à de l'eau en présence d'une quantité égale de glace, le sel en excès, finement pulvérisé. En opérant dans un vase de DEWAR argenté, entouré lui-même du mélange eutectique, on peut abaisser progressivement la température, en ajoutant lentement le sel, au lieu de le verser rapidement, comme faisait MULLER. Cependant, elle ne possède pas la stabilité de celle du mélange eau-glace. Il faut, en effet, réaliser l'équilibre entre une phase liquide et deux phases solides, qui se séparent par gravité. Le problème de l'agitation est donc encore plus délicat. De plus, pour atteindre toujours la même température, il faut opérer de façon tout à fait semblable dans chaque compartiment, sans cela, de faux équilibres peuvent s'établir et déplacer le zéro de quelques millièmes de degré.

L'utilisation d'une centaine de soudures donne, par suite, une trop grande sensibilité, et cause de continuelles oscillations du spot, qui sont gênantes. Il faut shunter le galvanomètre, ou bien utiliser une pile ayant moins d'éléments.

D'autre part, lorsqu'on emploie des températures d'eutexie de l'ordre de -15° , il est indispensable d'entourer le récipient cryoscopique d'un mélange à cette température. Le thermostat qui nécessitait 25 kgr. de glace devient beaucoup trop grand.

Nous avons en conséquence modifié de la façon suivante l'appareillage.

I. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1^o Appareil cryoscopique.

C'est un vase de DEWAR de 27 cm. de hauteur et de 8 cm. de diamètre. Il est cloisonné comme précédemment, et fermé par un large bouchon de caoutchouc, traversé par les tubes de prélèvement, d'agitation, et de sortie des fils du couple.

L'agitation se fait par des tubes de verre se déplaçant verticalement grâce à un système de came à plateau qui réalise la définition même, du mouvement sinusoïdal.

Le couple est formé par 10 soudures en alliage BGE-CTE de 15/10. Une 11^e soudure réunit ces fils aux fils de sortie en cuivre.

L'appareil est placé dans un second vase de DEWAR de grandes dimensions, de façon à l'entourer commodément du même mélange eutectique que celui qui sert à la cryoscopie.

2^o Mesures des *f. e. m.*

La *f. e. m.* du couple est mesurée au potentiomètre « Meci » et le spot enregistré sur papier photographique comme précédemment. La sensibilité reste de 0,17 microvolt par millimètre à 2 mètres.

3° Mesure de la concentration.

L'emploi de l'interféromètre n'est plus possible, à cause de la présence du sel de fond. Si on emploie un composé actif sur la lumière polarisée, la polarimétrie est alors une méthode de choix pour mesurer la concentration de quelques centigrammes de ce corps dans un milieu fortement chargé en sel. C'est pourquoi nous avons utilisé le glucose pour déterminer les constantes cryoscopiques.

Les sels étudiés — paramolybdates d'ammonium et de sodium — sont inactifs, mais M. DARMOIS a montré (148) qu'avec les acides malique ou tartrique, il se forme des complexes doués d'un très grand pouvoir rotatoire. Celui qui nous intéresse est le dimolybdotartrate dextrogyre ($C_4O_6H_42MoO_3$) $2(NH_4)$. Sa concentration est proportionnelle à celle du molybdate si on ajoute à la solution l'acide tartrique en excès.

Pour la précision des mesures, nous avons établi les solutions étalons, sans tenir compte du sel de fond, en ajoutant un poids p du corps à P g. d'eau. Les concentrations sont donc comptées en nombre de molécules pour 1.000 g. d'eau, et non pas en molécules pour 1.000 g. de solvant eutectique.

4° Conduite des mesures.

On commence par entourer le vase cryoscopique par des couches alternées de glace et de sel de façon à réaliser une température qui soit sensiblement celle de l'eutectique. Puis, on verse dans chaque compartiment 150 g. d'eau et autant de glace d'eau distillée, concassée. On ajoute alors, par petites portions, les agitateurs étant en marche, la même quantité de sel de chaque côté, en versant alternativement de part et d'autre, de façon que l'écart de température ne soit jamais très grand. Au bout d'un quart d'heure, il devient voisin de zéro à $1/1000^e$ près. On l'enregistre pendant une demi-heure. La stabilité du spot est de l'ordre du millimètre, soit $0,3 \cdot 10^{-3}$ de-

gré. Lorsqu'on s'est assuré de sa fixité, on ajoute 1 ou 2 cm³ d'une solution concentrée du corps à étudier, et, par le jeu du potentiomètre, on détermine comme précédemment la nouvelle température d'équilibre.

Le prélèvement effectué, il n'est généralement pas possible de continuer les mesures : la variation de volume qu'il entraîne produit un décalage du zéro, pouvant atteindre le 1/100 de degré. On retire tout le liquide du compartiment, et on forme un nouvel eutectique. Cette méthode est plus longue, mais plus sûre.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1^o Etalonnage du couple.

Nous l'avons fait en solution aqueuse en utilisant les résultats de J. LANGE (109) sur le chlorure de potassium, par une méthode tout à fait identique à celle de l'étalonnage du couple précédent (page 47). On trouve la relation linéaire $\theta = 1.863 e$ en degré et volt. L'erreur relative est inférieure à 0,5 %. La sensibilité de 0,17 $\mu v/mm$ correspond à 0,32 10^{-3} degré par mm., soit plus de 3 mètres pour 1 degré. Cette sensibilité est suffisante.

3^o Essai avec le glucose.

Nous avons utilisé, à cet effet, l'eutectique eau-chlorure d'ammonium qui fond à $-15^{\circ},36$ d'après RODEBUSH (149), et dont la composition est de 24,5 g. de sel pour 100 g. d'eau. MULLER trouve une constante cryoscopique de 1,40 en faisant des moyennes de résultats qui vont de 1,38 à 1,42.

La cryoscopie du glucose donne une courbe d'abaissements moléculaires absolument rectiligne pour des molarités allant de 0,200 à 0,020, puis, en solutions diluées — dans un domaine de concentrations que MULLER ne pouvait aborder —

elle se relève et passe par 1,43, nombre que nous adopterons (Tableau IX).

TABLEAU IX.
Eutectique H₂O- NH₄Cl.

10 ³ m	10 ³ g	g/m
<i>Glucose.</i>		
10.1	14.24	1.41
19.2	26.50	1.38
40.3	55.61	1.38
81.5	111.65	1.37
123.0	168.51	1.37
170.2	231.47	1.36
<i>Mo₃O₁₀6(NH₄).</i>		
1.52	5.20	3.42
1.89	6.80	3.60
3.36	9.50	2.83
4.10	10.34	2.52
5.11	10.40	2.03
7.92	13.85	1.75
9.22	13.90	1.51
10.20	17.54	1.72
10.60	14.30	1.35
19.30	19.51	1.01
25.0	23.01	0.92
28.9	23.99	0.83
31.0	24.81	0.80
48.4	33.92	0.70

3° Etude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique H₂O — ClNH₄.

La concentration des solutions a été mesurée au polarimètre, en ajoutant 3 g. d'acide tartrique à 100 g. de solution aqueuse, soit 124 g., 5 de solution de chlorure d'ammonium, ayant la composition de l'eutectique. Pour $l = 2 \text{ dm}$, et $\lambda = 5.461 \text{ Å}$, la fonction d'étalonnage est

$$10^3 m = -0,585 + 1,181 \alpha.$$

Les plus fortes concentrations mesurées de cette façon n'ont pas dépassé $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, au delà, il se forme un louche quand on

ajoute l'acide tartrique. Nous avons pu néanmoins tracer la courbe jusqu'à près de $50 \cdot 10^{-3}$ en préparant une solution aqueuse de molybdate de titre connu, et en profitant de la sursaturation tenace. On en verse un poids déterminé p dans le compartiment du vase de DEWAR renfermant p' g. de glace. On ajoute p'' g. de sel d'ammonium. La température s'abaisse, de la glace fond. La correction à faire subir à la con-

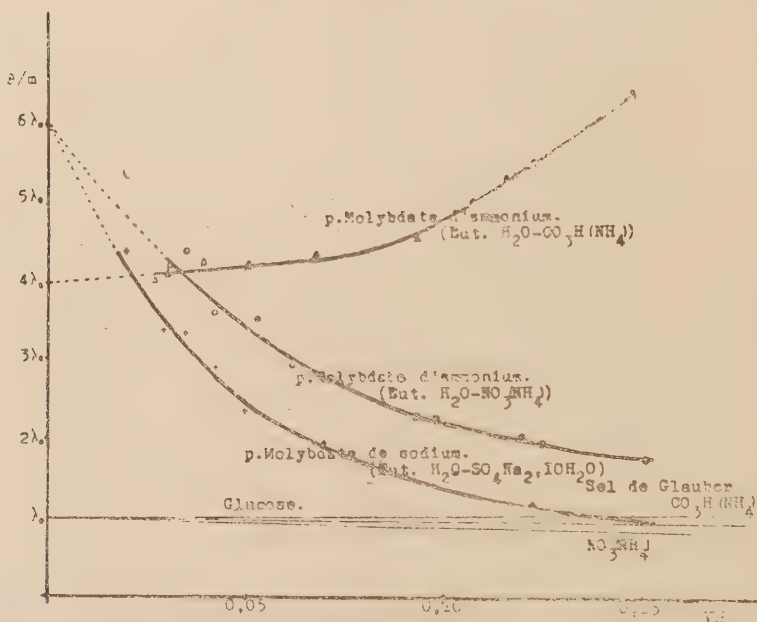


FIG. 15.

centration peut se calculer en faisant le bilan thermique des chaleurs absorbées par la dissolution de ClNH_4 (150), et la fusion de la glace ; et des chaleurs fournies par l'eau, la glace et le sel, qui passent de 0° à -15° et l'équivalent calorifique du vase de DEWAR.

La courbe $\theta/m = f(\sqrt{m})$ est rectiligne pour des valeurs de m allant de $17 \cdot 10^{-3}$ à $50 \cdot 10^{-3}$ et l'extrapolation à l'origine donne bien une valeur voisine de 1.4. Au-dessus de $17 \cdot 10^{-3}$, la courbe monte rapidement. La dissociation de l'anion est

donc beaucoup plus avancée que dans l'eau. Il en serait de même si on exprimait la molarité pour 1.000 g. de solution totale, comme on le faisait pour les solutions aqueuses. Les 0,017 molécules seraient relatives alors à $1.000 + 245,3$ de $\text{CINH}_4 + 19,8$ de molybdate, soit 1.265 g. La molarité serait de $13,45 \cdot 10^{-3}$. Or la dissociation de l'anion ne se manifestait qu'à partir de $6 \cdot 10^{-3}$ en solution aqueuse.

Pour vérifier ce résultat, que nous n'attendions pas, nous nous sommes adressé à un autre eutectique, celui du nitrate d'ammonium.

4° Etude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique $\text{H}_2\text{O} - \text{NO}_3\text{NH}_4$.

Cet eutectique fond à -17° , 2 d'après GUTHRIE (151) et renferme 43,82 g. de sel pour 100 g. de solution. Nous avons d'abord déterminé sa constante par la cryoscopie du glucose. La présence du sel ne modifie pas le pouvoir rotatoire. On trouve, pour la courbe d'étalonnage :

$$10^3 m = 26,640 \alpha + 0,129 \alpha^2$$

α étant pris sous 5 *dm*, pour la raie verte du mercure, à la température de 15° .

Les points de la courbe cryoscopique s'alignent parfaitement, depuis $200 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à $10 \cdot 10^{-3}$, puis la courbe monte et l'extrapolation à l'origine donne 1,290 pour la valeur de la constante.

Le paramolybdate d'ammonium est plus soluble dans cet eutectique que dans le précédent. Avec 2 g. d'acide tartrique pour 100 cm^3 de solution soit 119,6 g., aucun trouble ne se produit. Il est possible de mesurer au polarimètre des concentrations allant jusqu'à $22 \cdot 10^{-3}$ ce qui est la limite de solubilité. Dans ce domaine la courbe d'étalonnage est une droite d'équation :

$$10^3 m = 0,511 \alpha - 0,342,$$

α étant toujours relative à 5 *dm*, 15° , et 5461 Å.

La courbe des abaissements cryoscopiques s'incurve fortement, même en fonction de $\sqrt{m}$. Tous les points sont situés au-dessus de la constante cryoscopique. Il y a donc, indubitablement, une forte dissociation de l'anion (Tableau X). Pour $m = 0,9 \cdot 10^{-3}$ $\theta/m = 4,4$, la courbe prolongée passe par 6 λ_0 , (fig. 15). Il y aurait donc bien 6 ions actifs, à savoir :



TABLEAU X.
Eutectique $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_3\text{NH}_4$.

$10^3 m$	$10^3 \theta$	θ/m
<i>Glucose.</i>		
2.15	2.75	1.28
5.29	6.71	1.27
11.05	13.92	1.26
40.03	49.70	1.24
79.9	97.41	1.22
107.1	129.12	1.20
110.1	132.13	1.20
133.6	158.98	1.19
160.2	189.04	1.18
187.5	217.50	1.16
<i>$\text{Mo}_7\text{O}_{24}6(\text{NH}_4)$.</i>		
0.96	5.20	5.42
1.22	6.93	5.68
1.85	8.60	4.65
2.81	12.74	4.52
3.97	14.85	3.74
8.84	26.25	2.97
9.60	28.51	2.97
14.42	38.21	2.65
16.14	37.44	2.32
22.50	49.27	2.19

Il serait désirable de faire des mesures en solution diluée, à des concentrations inférieures au 1/1000 de molécule, pour obtenir une extrapolation plus sûre. Mais, nous avons dit qu'on était limité par l'instabilité du zéro. Nous avons cherché un eutectique d'ammonium qui ait une température d'eutexie moins basse, et qui demande une moins grande quantité de sel.

5° Etude du paramolybdate d'ammonium dans
l'eutectique $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_3\text{H NH}_4$.

A cet égard, le bicarbonate d'ammonium convient bien. Sa température d'eutexie est $-3^{\circ},9$ et sa composition de 9,5 % (152).

Cependant, il se présente une complication, pour la mesure de la concentration. On sait qu'il subit l'hydrolyse : le dégagement de bulles de gaz carbonique rend les lectures au polarimètre, difficiles. D'autre part, l'addition d'acide tartrique forme un tartrate d'ammonium. Aussi nous avons été conduit à neutraliser le bicarbonate par l'acide chlorhydrique. Il se produit, alors, un changement de concentration, mais on peut le calculer, connaissant le titre de HCl et l'augmentation de poids de la solution.

Pour le glucose, la courbe d'étalonnage est donnée par :

$$10^3 m = 17,92 \alpha + 0,0576 \alpha^2,$$

α étant toujours pris dans les mêmes conditions.

La courbe $\theta/m = f(m)$ est une droite à peu près parallèle aux abscisses, pour des molarités allant de $2 \cdot 10^{-3}$ à $50 \cdot 10^{-3}$. La constante cryoscopique est 1,90.

La dissolution du paramolybdate, dans cet eutectique est aussi lente que dans les autres. Aussi ne faut-il pas ajouter le sel lui-même, mais quelques centimètres-cube d'une solution concentrée, aqueuse. L'abaissement de température est alors immédiat.

La concentration est encore déterminée par la formation du dimolybdotartrate d'ammonium, mais l'acide tartrique n'est mis, qu'après neutralisation de l'eutectique, par HCl. On trouve :

$$10^3 m = 0,371 \alpha - 0,841$$

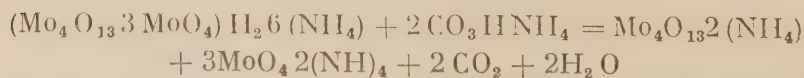
La courbe des abaissments moléculaires (Tableau XI), présente une forme que nous n'avons pas rencontrée jusqu'ici :

TABLEAU XI.
Eutectique $H_2O-CO_2NH_4$.

10^3m	$10^3\theta$	θ/m
<i>Glucose.</i>		
3.01	5.73	1.90
3.70	7.11	1.92
7.63	14.56	1.91
14.85	27.99	1.89
21.58	40.09	1.86
29.76	55.36	1.86
40.80	76.74	1.88
49.02	98.96	1.90
<i>$Mo_7O_{24}6(NH_4)$.</i>		
0.801	6.78	7.46
0.903	8.50	7.98
1.57	12.90	8.10
2.58	21.93	8.05
4.74	38.66	8.16
8.76	75.34	8.60
11.70	111.15	9.50
13.14	132.71	10.10
14.90	156.55	10.51
21.80	264.80	12.14
23.90	305.20	12.76

la quantité θ/m va en croissant avec la molarité (fig. 15). La courbe passe à l'origine entre 7,3 et 8. [Or $4 \lambda_0 = 7,6$. Par conséquent, on trouve cette fois 4 ions actifs.

L'explication réside dans une réaction chimique entre le bicarbonate et le paramolybdate acide. Il y a dégagement de CO_2 . Une analyse pondérale montre qu'il faut 8 molécules de $CO_3H NH_4$, pour 1 de paramolybdate. Nous formulons la réaction :
 $(Mo_7O_{24})6 NH_4 + 8 CO_3H NH_4 = 7 MoO_4 2 (NH_4) + 8 CO_2 + 4 H_2O$
l'abaissement moléculaire dû au molybdate neutre est alors $7 \lambda_0$. Mais en solution étendue ($m < 10.10^{-3}$) la dissociation de l'anion intervient. On aurait :



ce qui fournirait 4 ions actifs par molécules de sel étudié.

On explique, ainsi, à la fois l'allure de la courbe, et la valeur de l'abaissement à l'origine.

6° Etude du paramolybdate de sodium dans l'eutectique $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4\text{Na}_2$.

Il nous a semblé intéressant de savoir si la même dissociation de l'anion du sel de sodium, se manifestait en solution eutectique, comme en solution aqueuse. PERRIN et PIERRET ont fait cette étude, par abaissement du point de transition du sel de GLAUBER à 32° , 38 . Ils ne parlent pas de cette dissociation, mais l'emploi du thermomètre leur interdisait l'usage de solution à des concentrations inférieures à la centinormalité.

L'eutectique du sel décahydraté fond à $-1^\circ,2$ et sa composition est de 3, 4 g. de sel anhydre pour 100 g. d'eau, d'après BERKELEY (153). CHRÉTIEN (154) fixe la température de fusion à $-1^\circ 14$ et la composition à 3,94 %. La différence avec le zéro n'étant pas très grande, nous avons pu faire des mesures avec notre couple, en formant, d'un côté, l'eutectique, de l'autre, le mélange eau-glace. On trouve une différence de température de $1^\circ,1.350 \pm 0,0003$.

MULLER a déterminé la constante cryoscopique qu'il place entre 1,74 et 1,84. La cryoscopie du glucose nous a donné 1,72. La différence provient, sans doute, de ce que sa méthode de détermination des concentrations s'applique mal, quand le sel de fond est hydraté.

Nous avons calculé les concentrations par la formule :

$$10^3 m = 17,810 \alpha + 0,057 \alpha^2.$$

La courbe s'abaisse depuis 2 pour $m = 0,200$ jusqu'à 1,72 pour $m = 0,002$ (Tableau XII).

Le paramolybdate se dissout sans difficulté dans cet eutectique. Les concentrations ont été déterminées au polarimètre avec 2 g. d'acide tartrique pour 100 cm^3 de solution soit.

TABLEAU XII.
Eutectique $H_2O-SO_4Na_2, 10H_2O$.

10 m	10 ³ g	θ/m
<i>Glucose.</i>		
5.08	8.64	1.70
7.15	12.08	1.69
9.05	15.38	1.70
11.03	18.81	1.70 ₅
21.12	36.11	1.71
32.80	56.09	1.71
90.05	160.29	1.78
151.09	281.03	1.86
196.50	383.17	1.95
<i>Mo₇O₂₄Na₅.</i>		
0.36	2.57	7.15
0.90	5.21	5.79
1.22	6.96	5.70
1.85	9.14	4.94
2.50	10.00	4.00
4.91	16.30	3.32
13.90	28.36	2.04
15.64	31.91	2.04
19.62	33.35	1.70
24.03	40.85	1.70

pour 103,3 g. La courbe est exactement la même que pour le sel d'ammonium, c'est-à-dire :

$$10^3 m = 0,511 \alpha - 0,342$$

ce qui confirmerait l'identité des anions des 2 paramolybdates. Cependant, au-dessous de $m = 0,002$ les courbes se séparent. Pour $m = 0$ on a $\alpha = 0^{\circ},67$ dans le cas du nitrate d'ammonium, et $1^{\circ},68$ pour le sulfate de sodium. Il y a vraisemblablement un effet de sel sur la rotation de l'excès d'acide tartrique. Pour déterminer les concentrations des solutions étalons, il faut tenir compte de l'eau d'hydratation. Les cristaux (préparés par M^{lle} MURGIER à partir du dihydrate jaune et de soude) étant efflorescents, nous les avons laissés à l'étuve à 130° jusqu'à poids constant.

La courbe cryoscopique (fig. 15) se rapproche beaucoup

de celle du paramolybdate d'ammonium, dans l'eutectique de nitrate d'ammonium. Elle part de λ_0 pour $m = 25 \cdot 10^{-3}$ et monte jusqu'à $4,5 \lambda_0$ pour $0,2 \cdot 10^{-3}$. La courbe passe bien, à l'origine par $6 \lambda_0$.

En résumé, nous pouvons conclure de ces études :

1° *qu'en solution dans un eutectique ayant même cation que le sel de sodium ou d'ammonium étudié, l'anion paramolybdique est moins stable qu'en solution aqueuse.*

2° *que l'hypothèse d'une dissociation suivant le schéma $Mo_4O_{13}, 3 MoO_4, H_2, M_6$ faite à la suite des recherches en cryoscopie aqueuse, se vérifie.* Les courbes d'abaissements moléculaires passent par $6 \lambda_0$; ou par $4 \lambda_0$ si, par suite d'une réaction chimique, H_2 est remplacé par $2(NH_4)$, qui sont inactifs dans un eutectique d'ammonium.

IV

MESURES INTERFÉROMÉTRIQUES

Les concentrations des solutions étudiées précédemment ont été mesurées à l'Interféromètre à eau de Lord RAYLEIGH-HABER-LÖWE construit par ZEISS. Son emploi dans ce but n'est pas nouveau. ADAMS (81) et KARAGUNIS (102) l'ont utilisé au cours de leurs recherches de cryoscopie.

Une difficulté se présente pour l'étalonnage. Elle est résolue d'une façon peu satisfaisante par ADAMS et par une méthode bien laborieuse par KARAGUNIS. La théorie que nous avons mis au point nous a conduit à une méthode plus rapide et plus sûre.

I. — PARTIE THÉORIQUE

1^o Principe de l'appareil.

Le système de production des franges d'interférence dans cet appareil dérive du dispositif de FRAUNHOFER. En 1896, Lord RAYLEIGH (157), dans le but d'analyser l'argon qu'il venait d'isoler, utilisait une méthode interférométrique. Il comparait les pressions de deux gaz renfermés dans deux tubes de même longueur, en les faisant traverser par un faisceau de lumière parallèle provenant d'un collimateur. Les rayons rencontraient ensuite deux fentes placées sur l'objectif d'un télescope. On observait des franges au foyer de la lentille. On sait que l'interfrange est très faible et qu'il faut utiliser un objectif très grossissant, par conséquent peu clair. Lord

RAYLEIGH a l'heureuse idée de lui substituer une lentille cylindrique d'axe parallèle aux raies, qui ne grossit que transversalement.

Quand on fait varier la pression d'un gaz, les franges défilent devant un réticule, mais elles sont sujettes à de soudains déplacements dus aux variations de la température ambiante. Il trouve un remède dans l'emploi d'un second système de franges formé par les faisceaux lumineux passant juste au-dessus des tubes, et qui sert de repère. En 1910, HABER et LÖWE (158) reprennent ce dispositif et l'adaptent à

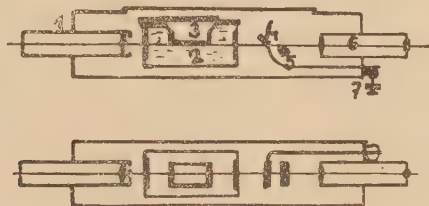


FIG. 16. — *Schéma de l'interféromètre.* 1. Collimateur ; 2. Cuve à eau ; 3. Chambres à solutions ; 4. Compensateur ; 5. lame à faces parallèles ; 6. Lunettes à oculaire cylindrique ; 7. Tambour du compensateur.

l'analyse des solutions. La différence de marche produite par la différence d'indice des deux liquides est compensée par l'inclinaison variable d'une lame de verre commandée par une vis micrométrique dont on lit les fractions de tour sur un tambour gradué. La frange centrale est remplacée par la frange achromatique que fournit la lumière blanche d'une petite ampoule électrique. Enfin, pour obtenir des franges stables, ils placent les deux chambres dans une cuve à eau.

Le schéma de l'appareil est donné ci-contre. Celui que nous avons utilisé est le modèle à autocollimation avec chambres de 2 cm.

2^o Théorie du fonctionnement.

Les deux chambres contiennent de l'eau distillée. On éclaire en lumière blanche. On observe à la partie inférieure du champ

les franges achromatiques fixes servant de repères, et d'autres semblables à la partie supérieure. Par le jeu du compensateur, on établit la coïncidence, ce qui détermine le zéro de l'échelle de mesure. L'eau d'une chambre est alors remplacée par une solution. La différence d'indice ν , qu'elle présente avec l'eau produit la différence de marche νl , l étant la longueur géométrique du chemin optique. Les franges ne sont plus dans le champ de l'appareil. On les y amène par une nouvelle rotation de la lame du compensateur, ce qui revient, théoriquement, à placer perpendiculairement au faisceau lumineux traversant la chambre à eau, une lame d'indice n et d'épaisseur x .

Si la compensation était correcte, la différence de marche produite par la solution serait égale à celle donnée par la lame, de verre. On aurait $nx = \nu l$, c'est-à-dire que l'épaisseur x serait proportionnelle à la différence d'indice ν : En portant en ordonnées les numéros du tambour T et en abscisses les concentrations, on obtiendrait une courbe croissante, sensiblement rectiligne. *Or, on obtient une courbe formée de tronçons de droites décalées d'une quantité constante les uns par rapport aux autres.*

HALLWACHS (156) qui, en 1892, utilisait un appareil du type JAMIN l'avait déjà constaté, et en attribuait l'origine à la différence de dispersion entre la solution et le verre du compensateur. MARC (159) employant l'appareil de LÖWE-ZEISS montre que c'est bien là, en effet, l'origine des discontinuités, mais il ne fait aucun calcul. KARAGUNIS, HAWKINSON, DAMKÖHLER en ont donné une explication qualitative assez complète, mais qui, évidemment, ne fournit pas les renseignements d'une étude quantitative comme celle de SIERTSEMA (155) que, HALLWACHS, BRODSKY (161) et ADAMS (82) n'ont pu se procurer, et que nous n'avons pas trouvée non plus.

Voici comment on peut conduire le calcul :

a) *Explication des discontinuités.* — L'ordre d'interférence en un point du système de franges est :

$$p = \frac{|nx - \nu l|}{\lambda}$$

où n , x et ν sont des fonctions de λ .

La condition d'achromatisme $\frac{dp}{d\lambda} = 0$ donne

$$n\lambda \frac{dx}{d\lambda} - n'x = -l v' \quad (1)$$

n' et v' étant les quantités $n' = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}$, $v' = v - \lambda \frac{dv}{d\lambda}$ c'est-à-dire les indices relatifs à la vitesse de groupe. Il faut calculer la différence de marche $\delta = nx$ afin de connaître $dx/d\lambda$. Le compensateur est une lame de verre d'épaisseur e inclinée à 45° sur le rayon lumineux. Par rotation d'un petit angle θ on change le chemin optique dans le verre et dans l'air. En négligeant des termes du second ordre on trouve :

$$\delta = nx = \frac{e\theta}{\sqrt{2}} \left[1 - (2n^2 - 1)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

La dérivée logarithmique donne :

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{x}{n} \left[\frac{2n^2}{(2n^2 - 1) [(2n^2 - 1)^{1/2} - 1]} - 1 \right] \frac{dn}{d\lambda} \quad (2)$$

On peut dès lors résoudre l'équation (1) et trouver l'ordre d'interférence de la frange achromatique qui est :

$$p_a = \frac{2l}{\lambda_a} \frac{[3n - NvB]}{n\lambda_a^2 + 2NB} \quad (3)$$

lorsqu'on prend pour expliciter $dn/d\lambda$ et $dv/d\lambda$ les formules $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ et $v = \alpha + \frac{B}{\lambda^2}$, N désignant la fraction entre crochets dans (2).

On voit, qu'en général, l'ordre d'interférence de la frange achromatique n'est pas nul. Sa valeur n'est pas constante non plus. Elle est fonction croissante des différences d'indices v et de dispersion B de la solution et de l'eau. Lorsque p_a atteint la valeur $1/2$ c'est une raie noire qui serait « achromatique » : les deux franges brillantes adjacentes sont également blanches (Fig. 17).

Pratiquement, on observe habituellement une raie plus noire qu'on amène au-dessus de la raie repère pour le numéro T

du tambour du compensateur. Dans le cas envisagé, il y a deux raies qui paraissent également noires et deux valeurs T et T' également possible, qui correspondent à l'intervalle d'une frange.

Si on prend maintenant une solution de concentration m' un peu plus grande que m , il y correspond une différence d'indice $\nu' > \nu$, et une valeur de p_a plus grande. C'est une frange voisine qui devient achromatique ; elle le sera sans ambiguïté

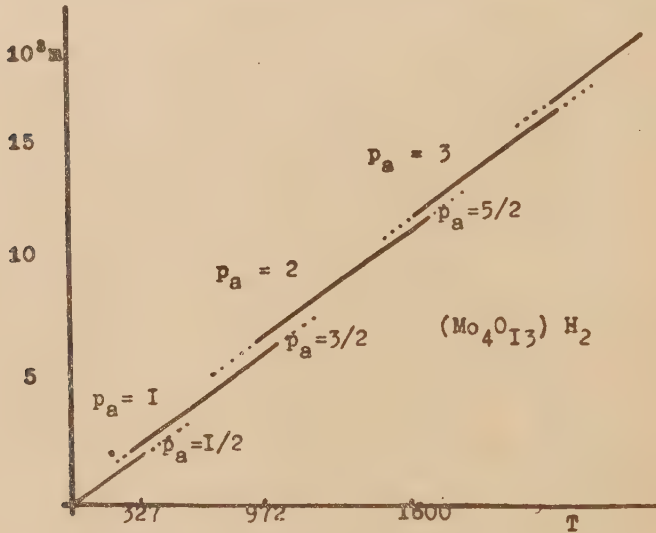


FIG. 17.

pour $p_a = 1$. Puis, pour des solutions croissantes, le même phénomène se reproduit. Ainsi, toutes les fois que la concentration est telle que,

$$p_a = K + 1/2$$

K étant un nombre entier, on trouve deux numéros du tambour qui conviennent également. La courbe $m = f(T)$, m étant la concentration, présente donc des séries de discontinuités. Le phénomène est évidemment progressif et à chaque fois, l'indétermination se produit sur une assez grande étendue de l'échelle de mesure. On conçoit qu'il y ait quelques difficultés à la tracer.

b) *Sens des discontinuités.* — Le sens de ces discontinuités dépend du signe de p_a qui peut être positif ou négatif suivant

que δ est plus grand ou plus petit que $\nu\lambda$. La frange centrale pour la longueur d'onde λ correspond à $\delta = \nu\lambda$.

Si $\delta > \nu\lambda$ le compensateur amène la frange achromatique plus loin que la frange centrale, il y correspond des numéros T croissant par valeurs supérieures. Et inversement.

Nous avons observé le premier cas avec des solutions de KCl et le deuxième avec l'acide métamolybdique.

L'équation (3) nous permet de le préciser. Le sens des discontinuités est donné par le signe de la quantité $\frac{\beta}{\nu} - N \frac{B}{n}$ où n et ν sont les indices relatifs à la longueur d'onde achromatique.

Si $\frac{\beta}{\nu} > N \frac{B}{n}$ les discontinuités sont du type KCl, la compensation se produit au delà de la frange centrale (Fig. 18).

Si $\frac{\beta}{\nu} < N \frac{B}{n}$ elles se produisent en sens inverse ; le compensateur a une action insuffisante (Fig. 17).

Enfin si $\frac{\beta}{\nu} = N \frac{B}{n}$ la frange achromatique correspond toujours avec la frange centrale $p = 0$. Il n'y a plus de discontinuités. C'est ce que KARAGUNIS a trouvé pour des solutions de KF et RbF. Si le compensateur est un crown d'indice 1,514 et de coefficient $B = 45 \cdot 10^{-4}$, on trouve $\beta/\nu = 42,6 \cdot 10^{-4}$.

D'après ADAMS (82) cela se produirait aussi avec des solutions de sulfate et un compensateur en flint lourd pour $n = 1,96$ et $B = 130 \cdot 10^{-4}$, $\beta/\nu = 106 \cdot 10^{-4}$.

L'existence des discontinuités n'est donc pas liée uniquement à la différence de dispersion de l'eau et de la solution comme le signalent certains auteurs. Si $\beta = 0$, p_a n'est pas nul. C'est ce qui se produit pour des solutions d'acide métamolybdique : par exemple pour $\nu = 22,69 \cdot 10^{-4}$ la frange achromatique est décalée de 4 franges en deçà de la frange centrale jaune. La courbe présente donc entre 0 et cette valeur 4 discontinuités.

c) *Position des discontinuités.* — La formule (3) permet de

prévoir leurs positions exactes si on connaît la différence de dispersion β entre la solution et l'eau. L'expression β/ν reste sensiblement constante dans toute l'étendue du domaine de mesures accessibles. En introduisant cette quantité dans (3) et en écrivant $p_a = K + 1/2$ on trouve :

$$\nu = \left(K + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{2l} \frac{n \lambda^2 + 2NB}{\left| \frac{\beta}{\nu} n - NB \right|} \quad (4)$$

où toutes les quantités sont connues. L'étude de la courbe avant la première discontinuité donnera, avec une précision suffisante, la relation $\nu = f(T)$; on saura donc ainsi à quels numéros précis du compensateur se placent les indéterminations. Nous donnerons des exemples plus loin.

3° Emploi de lumière hétérogène.

L'appareil de ZEISS fonctionne normalement en lumière blanche. ADAMS (82) l'emploie comme un instrument de zéro. Il compare la solution de titre inconnu avec d'autres solutions un peu plus fortes et un peu plus faibles, de façon que la différence des numéros correspondants du tambour soit inférieure à 200. Il fait alors une interpolation linéaire. Cela suppose, bien entendu, qu'on ne se trouve pas au voisinage d'une discontinuité. Dans ce cas, il faudra réaliser des solutions étalons qui encadreront de beaucoup plus près la solution inconnue. La méthode est longue et délicate.

KARAGUNIS (102) préfère tracer entièrement la courbe à l'aide de solutions titrées. Pour lever le doute des indéterminations, il donne aux raies des indices « d'obscurcissement », par exemple 3 pour la plus noire et 1 pour celle nettement bordée de rouge. A une discontinuité, on note pour trois franges voisines, les indices 1, 2, 2 ; et 1, 3, 2 lorsqu'il n'y a aucune ambiguïté. Avec une certaine habitude, on note très bien le noircissement progressif d'une raie qui, d'indice 1 devient 2 puis 3, si on se place dans des conditions convenables (pièce obscure, œil dans une position invariable devant l'oculaire). Il forme les trois quo-

tients m/T_1 , m/T_2 , m/T_3 , et trace les familles de courbes $m/T = f(T)$ en reliant les positions d'une même raie quel que soit son degré d'obscurcissement. Pour rechercher alors le titre d'une solution inconnue, il note de même les trois raies, par exemple 1156₁, 1178₃, 1200₂. Le graphique fait connaître les trois facteurs $2,495 \cdot 10^{-5}$, $2,438 \cdot 10^{-5}$, $2,395 \cdot 10^{-5}$. Si on ne se trompe pas de franges, on doit trouver trois valeurs égales pour m . Les trois multiplications donnent ici 0,02879 0,02877 0,02880.

En vue d'effectuer des mesures d'indices, BRODSKY et FÍLIPPOVA (162) tracent aussi une telle courbe, mais ils se bornent au premier segment qu'ils déterminent avec précision en contrôlant leurs mesures avec deux chambres de longueurs différentes. Puis ils extrapolent, en prolongeant cette courbe dans tout le domaine étudié. Pour une concentration inconnue le rapport du nombre de franges doit être égal au rapport des longueurs des chambres. S'il n'en est pas ainsi, c'est qu'il faut ajouter 1, 2 ou 3 franges... à une des déterminations, c'est-à-dire qu'il s'est produit 1, 2 ou 3 discontinuités... Connaissant ce chiffre, on peut alors se reporter à la courbe extrapolée.

GEFFCKEN et KRUIS (163) font subir de grosses modifications à l'appareil de ZEISS et emploient une chambre tournante de longueur variable et différentes chambres dont les longueurs sont dans un rapport connu. C'est sans doute la méthode la plus précise, mais elle nécessite un appareillage compliqué.

Les calculs précédents nous ont mis sur la voie d'un procédé très simple qui espace les discontinuités et même qui les supprime sur toute l'étendue des mesures, lorsque la différence de dispersion totale côté eau et côté solution n'est pas trop grande.

Reprenant la formule (4) on peut écrire en première approximation :

$$\nu = \left(K + \frac{1}{2} \right) \frac{n \lambda_a^3}{2l \left| \frac{\beta}{\nu} n - B N \right|}$$

λ_a représente la longueur d'onde relative au maximum de sensibilité de l'œil pour la lumière blanche.

Mais, plaçons un verre coloré devant la lampe de l'interféromètre. On obtient une lumière hétérogène allant de λ à Λ . Nous ne pouvons plus, à proprement dire, parler « d'achromatisme » ; cependant, il existe une frange ayant même composition spectrale que la lumière incidente et pour laquelle $dp/d\lambda = 0$, puisque l'ordre d'interférence, pour cette frange, varie peu de λ à Λ . On arrive donc à la même formule. L'indice ν étant proportionnel à la puissance 3 de λ il y a intérêt à opérer en lumière rouge. Avec un verre à usage photographique, on voit de 13 à 15 franges et celle qui est centrale est très facilement repérable.

Nous avons expérimenté ce procédé avec des solutions de paramolybdate d'ammonium. Il ne se présente aucune discontinuité sur toute l'étendue de l'échelle.

Par contre, elles existent encore avec KCl, mais il y en a environ deux fois moins. En effet, on verra plus loin que la longueur d'onde d'achromatisme est de l'ordre de $0,57 \mu$. Les discontinuités ont lieu pour des indices ν qui sont $0,7^3/0,57^3 = 1,85$ fois plus grands.

On pourrait penser réduire encore l'influence de la dispersion en diminuant la largeur de la bande de longueur d'onde utilisée. Pour introduire cette quantité dans le calcul, on écrit que l'ordre d'interférence pour λ est le même que pour Λ , pour une certaine épaisseur x_a . On trouve p_a en portant x_a dans p_λ ou dans p_Λ . Il vient, en négligeant les termes du second ordre :

$$p_a = \frac{1}{n} \left| \beta n - N \nu B \right| \frac{\lambda + \Lambda}{\lambda^2 \Lambda^2} \quad (3')$$

En écrivant maintenant la condition de discontinuité $p_a = 1/2$, on trouve que ν_1 est proportionnel à la quantité $(\lambda_a^2 - \epsilon^2)^2/2 \lambda_a$ en désignant par 2ϵ la largeur de la bande. On voit que ν_1 ne change pas sensiblement, si ϵ devient, par exemple, deux fois plus petit. C'est bien ce que nous avons constaté avec des verres laissant passer les bandes $0,720 - 0,650$; $0,700 - 0,600$; $0,740 - 0,590$.

Nous avons aussi employé une fente de largeur variable se

déplaçant dans le spectre continu d'une forte lampe à incandescence. Quand on réduit sa largeur de moitié, on ne gagne, avec KCl par exemple, qu'une discontinuité sur 13. Par contre, on diminue beaucoup la clarté et on augmente rapidement le nombre de franges visibles, ce qui ne permet plus de les compter.

4^o Emploi de lumière monochromatique.

Il est bien évident alors que les discontinuités, liées au phénomène de dispersion n'existent plus. La difficulté est de trouver la frange centrale. On pourrait penser à utiliser successivement les raies voisines 0,546 et 0,578 du mercure. Les franges qu'elles fournissent coïncident pour $p = 0$. On le constate facilement en tournant le bouton du monochromateur : les franges s'élargissent sur place en passant du vert au jaune. Si on s'écarte d'une frange en vert, dans un sens puis dans l'autre, les franges jaunes ne coïncident plus avec les raies du système repère et sont décalées symétriquement. La méthode est très facile et très sensible. Mais elle nous a conduit avec des solutions de KCl à des résultats décevants. On s'attendait à trouver des écarts de 1, puis 2, puis 3 franges... avec la frange achromatique pour des numéros T plus petits. Or, ces écarts étaient nuls ou bien même se produisaient pour des numéros T plus grands.

En effet, dire que les franges λ et Λ sont à la même place, c'est dire que leur ordre d'interférence est le même $p_\lambda = p_\Lambda$. Cette égalité peut avoir lieu pour des valeurs différentes de zéro. Nous avons déjà écrit cette condition et trouvé que la valeur commune est p_a donné par (3'). Si on la compare avec l'ordre d'interférence de la frange achromatique donné par (3) on voit que λ_a^2 est remplacée par $2 \lambda^2 \Lambda^2 / \lambda + \Lambda$, c'est-à-dire que λ_a vaut très sensiblement la moyenne arithmétique de λ et Λ . Avec $\lambda = 0,546$ $\Lambda = 0,578$ on a $\lambda_a = 0,562$. D'autre part, nous avons constaté que la compensation étant réalisée en lumière blanche, elle persiste toujours (même pour un ordre d'interférence de 200), avec la raie jaune 0,573 à n franges entières près.

Cela signifie que la courbe qu'on obtiendrait avec la frange centrale jaune est parallèle à la courbe discontinue en lumière blanche. Donc, la longueur d'onde d'achromatisme est de l'ordre de 0,58, nombre supérieur à 0,56. Par conséquent l'ordre d'interférence de la frange achromatique croît moins vite que celui de la combinaison jaune-vert, dans le rapport $0,58^3/0,56^3 = 1,11$. Autrement dit, lorsqu'on observe 10 discontinuités en lumière blanche, on en a 11 en cherchant la

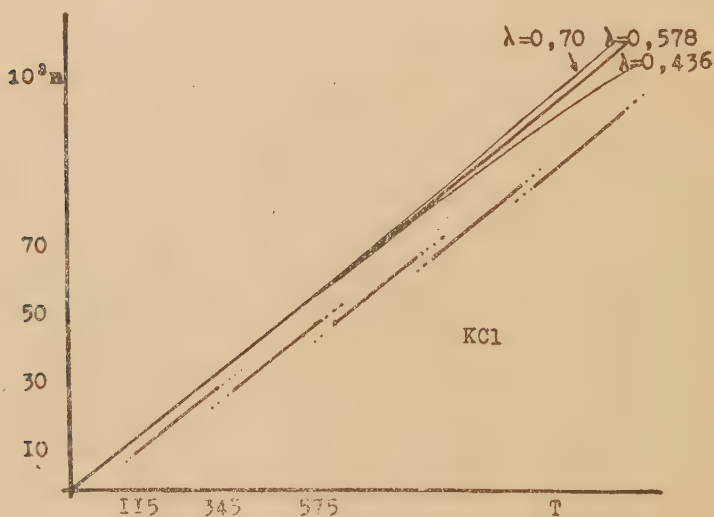


FIG. 18.

frange « centrale » par la substitution de la raie jaune à la raie verte.

Nos résultats pour KCl se trouvent ainsi expliquées.

Cette méthode de substitution d'une raie à une autre a été employée par BRODSKY et SCHIERSCHIEWER (161). N'ayant pas à leur disposition un spectre de raies assez lumineux, ils utilisent un spectre continu et une fente fine. Ils constatent que la coïncidence pour 2 λ voisins ne persiste plus lorsque la concentration augmente, mais ils pensent résoudre la question en déplaçant la fente d'une plus petite quantité. Or, nous avons

montré que l'intervalle des deux λ n'a pas grande importance. Le problème n'est pas ainsi résolu.

Ce calcul montre de plus que la frange centralé, après compensation, a un ordre d'interférence variable avec la couleur. Par conséquent, si on savait la trouver, les courbes qu'on obtiendrait ne seraient pas parallèles à celles déterminées en lumière blanche (Fig. 18). Soit F l'ordre d'interférence de la frange centrale λ pour une différence d'indice ν , on a $F = \nu l / \lambda$. La même solution présente une différence d'indice ν' pour la longueur d'onde λ' et par suite $F' = \nu' l / \lambda'$. Le rapport s'écrit

$$\frac{F}{F'} = \frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\beta}{\alpha} \frac{\lambda'^2 - \lambda^2}{\lambda^3 \lambda'}$$

en négligeant les termes du second ordre. La dispersion introduit donc un décalage

$$\Delta F = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\lambda'^2 - \lambda^2}{\lambda^3 \lambda'}$$

Pour des solutions de KCl à la plus grande concentration mesurable, $F' = 170$ franges jaunes. Il vient $\Delta F = 1,08$ entre le jaune et le vert, et plus de 7 entre le vert et le bleu (0,436). L'ensemble des courbes a la disposition indiquée sur la figure 18. On voit que l'écart, avec la courbe achromatique, n'est d'un nombre entier de franges que pour la longueur d'onde 0,578.

5° Mesures de différences d'indices de réfraction.

La différence d'indice s'obtient par la relation

$$\nu = F\lambda/l.$$

La mesure de F suppose un étalonnage préalable de la vis en longueur d'onde. La méthode est celle de GANS-BOSE (160). On détermine dF/dT par des mesures de ΔT pour $\Delta F = \pm 5$ tous les 500 numéros de l'échelle. Le graphique donne la droite $dF/dT = a - 2bT$ d'où $F = aT - bT^2$. A vrai dire, cette relation ne peut donner avec précision que le nombre entier de franges, à cause des irrégularités de la vis. On détermine directement l'excédent fractionnaire ε en ramenant le tambour au

voisinage de zéro et en lisant le numéro t qui assure la coïncidence, on a $\varepsilon = at$.

Le mode opératoire est alors le suivant :

1° Déterminer la courbe en lumière hétérogène rouge, d'une longueur d'onde moyenne de $0,7 \mu$. La bande rouge fournie par la lampe à vapeur de mercure à haute pression autour de la raie $6907 \text{ \AA}$ convient fort bien.

2° Passer en vert $0,546$. Rectifier le réglage par un déplacement dans le sens des numéros croissants. A partir du numéro T obtenu on calculera F , dont on ne retiendra que la partie entière. Ramener le compensateur à zéro et lire le numéro t , donnant l'excédent fractionnaire.

3° Passer en bleu $0,436$ et faire les mêmes opérations.

La raie jaune du mercure n'est pas utilisable, n'admettant pas un ordre d'interférence assez élevé pour lire l'excédent fractionnaire.

4° Déterminer la frange centrale. L'écart à la frange centrale rouge est un nombre entier de franges égal au nombre de discontinuités, puisque la courbe est parallèle à celle relative à la frange « achromatique ». L'écart à la frange de longueur d'onde λ se compose d'un nombre entier égal au nombre de discontinuités, diminué ou augmenté de ΔF écart entre la frange centrale rouge et la frange λ . Lorsque $\Delta F < 1$ cette correction est faite en rectifiant le réglage (2°); lorsque $\Delta F > 1$ cette rectification n'est faite qu'à une frange près. On tiendra donc compte seulement de la partie entière de ΔF .

Ce calcul suppose la connaissance de β/α . On le mesure, avec une précision suffisante pour effectuer la correction, par les premières mesures en solutions diluées où $\Delta F < 1$. On a

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\lambda'^3 \lambda}{\lambda^2 - \lambda'^2} \cdot \frac{F'}{F} - \frac{\lambda^2 \lambda'^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} \quad (5)$$

Dans le cas de l'acide molybdique, cet écart n'atteint une frange bleue qu'au N° 1000, c'est-à-dire au tiers de l'échelle de mesure, mais il peut être très important avec d'autres corps. Par exemple, avec des solutions d'eau lourde. CRIST, MURPHY

et UREY (164) signalent qu'il y a une discontinuité tous les 50 numéros du tambour, c'est-à-dire à peu près toutes les 3 franges !

5° Calculer ν et ν' pour les deux longueurs d'onde étudiées, après avoir mesuré l à 1/1.000 près. En déduire la relation entre α et la concentration m .

On pourrait opérer de même avec la lampe à vapeur de cadmium, qui donne la raie rouge 6.438 et surtout la raie verte 5.086, et la lampe à vapeur de sodium.

En résumé, l'étude théorique du fonctionnement de l'appareil, nous a permis :

1° D'expliquer l'existence des discontinuités de la courbe d'étalonnage.

2° De montrer qu'elles pouvaient se produire dans un sens ou dans l'autre suivant les valeurs de la différence de dispersion solution-eau et de la dispersion du verre du compensateur.

3° De calculer leurs positions exactes, ce qui facilitera ultérieurement les mesures.

4° De montrer l'existence en lumière monochromatique de plusieurs courbes non parallèles à celle obtenue en lumière blanche.

5° D'indiquer un mode correct de calcul de la différence d'indice solution-eau sans emploi d'un appareillage compliqué.

Enfin, on a pu mettre au point un dispositif de mesures en lumière hétérogène, qui facilite grandement le tracé de la courbe.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Chlorure de potassium.

a) *Courbe d'étalonnage.* — On établit à la balance, avec toutes les corrections nécessaires, une série de solutions de molarités connues, avec du chlorure de potassium RP POULENC recristallisé et bien sec. On les examine en lumière hété-

rogène rouge pour une longueur d'onde moyenne de $0,691 \mu$. Les quotients m/T se placent sur des arcs de paraboles très tendus. Le premier correspond à une valeur de l'ordre de $8,9 \cdot 10^{-5}$; le deuxième de $8,5 \cdot 10^{-5}$; le troisième de $8,3 \cdot 10^{-5}$, etc... (Fig. 19).

La position exacte de ces discontinuités sera calculée plus loin, à partir de la quantité β/α pour laquelle la valeur approchée obtenue avec le premier tronçon, suffit. C'est cette courbe

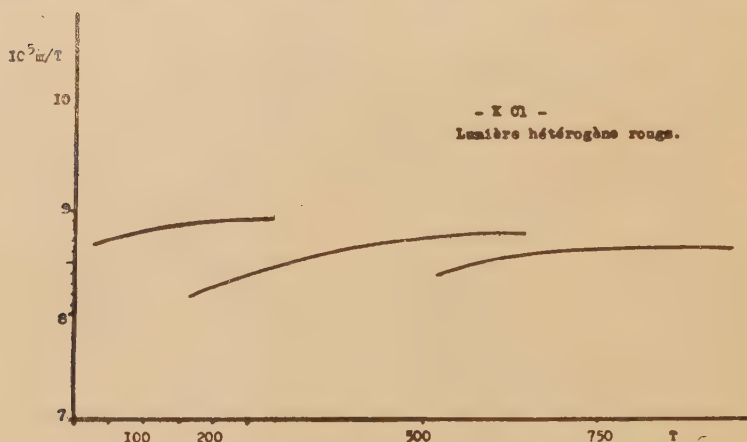


FIG. 19.

qui nous a permis de trouver les molarités des solutions prélevés dans l'appareil cryoscopique.

L'erreur absolue sur T est de 0,1 par conséquent m est connu à $0,85 \cdot 10^{-5}$ près. On peut donc donner deux décimales à la concentration exprimée en $1/1.000^e$ de molécule.

b) *Mesure de la dispersion.* — Il faut d'abord étalonner la vis en nombre de franges. Par la méthode déjà exposée, on a trouvé pour la raie verte du mercure

$$F_V = 0,0683 T - 24,4 \cdot 10^{-7} T^2$$

et pour la raie bleue

$$F_B = 0,0856 T - 31 \cdot 10^{-7} T^2$$

Pour chaque concentration de titre connu m on a fait les calculs que nous indiquerons par les deux exemples suivants :

1° $m = 22,003 \cdot 10^{-3}$ $T_{\text{achro}} = 263,0$ $T_V = 265,2$ $T_B = 268,0$
 $F = 17, \dots \epsilon_V = 0,0683 \times 13,5 = 0,922$. La quantité ΔF écart entre la frange centrale verte et la frange achromatique est inférieure à 1. Il n'y a pas à en tenir compte. D'autre part, il y a eu une discontinuité, donc $F_V = 16,92$. Le même raisonnement donne $F_B = 22,90$. L'équation (5) s'écrit :

$$\frac{\beta}{\alpha} = 0,419 \frac{F_B}{F_V} = 0,52469.$$

On trouve ici $\beta/\alpha = 176 \cdot 10^{-4}$ λ étant mesuré en μ .

2° $m = 104,67 \cdot 10^{-3}$ $N_{\text{achro}} = 1319,5$ $F = 86, \dots \epsilon_V = 0,68$ ΔF est encore inférieure à 1. Il y a eu 6 discontinuités, donc $F_V = 80,68$ $F_B = 106, \dots \epsilon_B = 0,5$ $\Delta F = 176 \cdot 10^{-4} \times 3,01 \times 80 = 4,24$ en admettant la valeur précédente pour β/α . On s'est donc trompé de 4 franges en rétablissant la coïncidence des raies, quand on est passé en lumière bleue. D'autre part, il y a 6 discontinuités. L'écart avec la frange centrale est donc d'après leur sens de $6 - 4 = 2$ franges, soit $F_B = 104,5$.

Il vient alors $\beta/\alpha = 180 \cdot 10^{-4}$.

La moyenne de 11 déterminations nous a donné $\beta/\alpha = 176 \cdot 10^{-4}$.

c) *Mesures d'indices.* — Connaissant F_V et F_B on a immédiatement les différences d'indice pour le vert et le bleu par la relation $\nu = F \lambda/l$. Pour $l = 4$ cm. (car la chambre de 2 cm. est traversée deux fois par la lumière) on trouve dans les deux exemples ci-dessus :

$$\begin{array}{lll} m = 22,003 \cdot 10^{-3} & \nu_V = 2,310 \cdot 10^{-4} & \nu_B = 2,386 \cdot 10^{-4} \\ m = 104,67 \cdot 10^{-3} & \nu_V = 11,015 \cdot 10^{-4} & \nu_B = 11,385 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

Connaissant β/α , de la valeur de ν pour un λ donné, on tire celle de α . On trouve que les quotients α/m sont constants dans le domaine de concentrations mesuré, c'est-à-dire jusqu'à $m = 0,200$. Pour le premier exemple $\alpha/m = 99,2 \cdot 10^{-4}$ et pour le deuxième $\alpha/m = 99,6 \cdot 10^{-4}$.

La valeur moyenne de nos déterminations fournit la relation

$$\alpha' m = 98.10^{-4} m$$

La différence d'indice ν pour la longueur d'onde λ est donc liée à la concentration m par la formule :

$$\nu = \left(98 + \frac{1,715}{\lambda^2} \right) 10^{-4} m$$

où λ est compté en μ et m en nombre de molécules-g., pour 1.000 g. de solution.

d) *Position des discontinuités.* — La formule (4) s'écrit avec $\lambda = 0,7 \mu$ $l = 4 \text{ cm.}$ $n = 1,514$ $B = 45 \cdot 10^{-4}$ $N = 1,434$ $K = 0$

$$\nu_1 = \frac{330,2 \cdot 10^{-4}}{1,514 \frac{\beta}{\nu} - 64,5 \cdot 10^{-4}}$$

De $\beta/\alpha = 176 \cdot 10^{-4}$ on tire $\beta/\nu = 170 \cdot 10^{-4}$ pour $\lambda = 0,7$.
 $\nu_1 = 1,71 \cdot 10^{-4}$.

Cette différence d'indice est relative à la concentration $m = 0,017$.

Dans cette région $m/T = 8,9 \cdot 10^{-5}$ d'où $T = 191$.

La deuxième discontinuité sera pour $m_2 = 0,051$, $T_2 = 51 \cdot 10^{-3}/8,5 \cdot 10^{-5} = 600$, la troisième à $T = 1012$, etc...

Ce calcul facilite beaucoup la recherche des discontinuités.

2° Acides molybdiques.

Les discontinuités se produisent dans le sens inverse de celui qu'on observait pour le chlorure de potassium (Fig. 17). On a donc $\beta/\alpha < 43.10^{-4}$. Les valeurs trouvées oscillent autour de zéro. Le coefficient de dispersion des solutions d'acide molybdique de concentration inférieure à 0,145 M est le même que celui de l'eau.

En lumière blanche, le déplacement d'une frange a lieu tous les 660 numéros et en lumière rouge de la lampe à vapeur de

mercure, tous les 1150 numéros. Le premier tronçon, sensiblement rectiligne, correspond à $m/T = 6,29 \cdot 10^{-5}$.

La différence d'indice est la même pour toutes les couleurs, puisque $\beta = 0$. On trouve $\gamma = 148 \cdot 10^{-4} m$.

3° Paramolybdates de sodium et d'ammonium.

En lumière hétérogène rouge, on n'observe pas de discontinuités sur toute l'étendue de l'échelle de mesure. Le rapport β/α doit être sensiblement le même que celui du crown de notre appareil. De fait, le calcul donne $\beta/\alpha = 33 \cdot 10^{-4}$, ce qui situe le premier déplacement à $T = 2800$, c'est-à-dire pour la solution de concentration voisine de 0,010 M qui est la plus forte que l'on puisse passer à l'interféromètre.

La courbe d'étalonnage est une parabole d'équation :

$$10^5 m. = 0,329 T - 0,147 T^2.$$

Rappelons qu'elle est la même pour les deux paramolybdates de sodium et d'ammonium.

Le rapport de la différence d'indice α à la molarité m est remarquablement constant. On a :

$$\alpha = 0,2351 m.$$

La comparaison avec les deux relations précédentes : $\alpha = 0,0098 m$ pour KCl et $\alpha = 0,0148 m$ pour $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}_2$ montre le grand pouvoir réfringent des solutions de molybdates, par rapport à celles de KCl, à concentrations égales.

RÉSUMÉ

I. — La technique de la cryoscopie s'est considérablement modifiée depuis RAOULT.

Après avoir rappelé l'œuvre de ses prédécesseurs : BLAGDEN (1788), DESPRETZ (1837), RÜDORFF (1861), DE COPPET (1871), nous avons dit comment il avait été conduit en 1886 à énoncer la loi simple qui porte son nom, et à montrer un peu plus tard, que c'était une loi « limite ».

Les recherches de cryoscopie de précision qu'il entreprend à partir de 1892 font école en Allemagne, avec BECKMANN, WILDERMANN, ABEGG et en Amérique, avec LOOMIS et JONES.

Mais déjà en 1895, PONSOT montre qu'il faut changer de technique : la température de congélation cherchée est celle de l'équilibre thermodynamique de la solution en présence d'une quantité sensiblement égale de cristaux du solvant pur. Il faut, après la prise de température, mesurer la concentration sur un prélèvement.

En 1902, HAUSRATH utilise un couple à nombreux éléments et mesure directement la différence de température, avec une précision qui n'est plus limitée que par la réalisation de l'équilibre. Il fut suivi par OSAKA, JAHN, FLÜGEL.

La synthèse de ces perfectionnements successifs fut faite en 1915 par ADAMS. Son dispositif expérimental fut repris et perfectionné par de nombreux auteurs : RANDALL et ses collaborateurs, HOVORKA, RODEBUSH, REDLICH, LENGYEL, WESOE, KARAGUNIS. Ils ont montré l'influence du mode d'agitation et de l'air dissous.

Par des techniques différentes, ROBERTSON-LA-MER et J. LANGE, arrivent à des résultats semblables : mesures des abaissements de température à 10 micro-degrés près et des concentrations à la précision de 0,02 %.

Parallèlement à cette évolution, il s'est développé celle de la cryoscopie dans un milieu salin. Après LOWENHERTZ, LIVINGSTON et ses collaborateurs, M. DARMOIS a utilisé l'abaissement du point de transition du sel de Glauber et de la température de fusion d'hydrates

salins. Il a établi, expérimentalement et théoriquement, les lois auxquelles obéissent les abaissements de température.

MULLER a montré que ces lois s'appliquaient aussi aux mélanges eutectiques pris comme solvants.

2. — Avant d'entreprendre la cryoscopie dans les eutectiques par les méthodes de précision, nous avons d'abord construit un appareil pour l'étude des solutions aqueuses.

L'originalité de notre montage réside :

1° Dans l'emploi d'un nouveau couple entièrement immergé, dont nous avons montré les avantages.

2° Dans l'usage d'un enregistreur photographique du mouvement du spot, qui permet de tracer avec précision le palier de température.

Le couple a été étalonné par comparaison avec les résultats cryoscopiques très précis fournis par LANGE, pour le chlorure de potassium. La discussion des erreurs montre que le palier de température est déterminé à 60 micro-degrés près et que les concentrations mesurées à l'interféromètre, sont connues à 0,1 %.

Le dispositif expérimental a été vérifié à l'aide des solutions de sulfate de potassium. L'application des formules de DEBYE-HÜCKEL sous la forme donnée par GRONWALL-LA MER-GREIFF, nous a conduit à fixer, pour cet électrolyte, le rayon moyen à 1,8 angströms.

La cryoscopie de l'acide molybdique obtenu, soit par le procédé de Graham, soit par la dissolution du dihydrate jauné, montre que c'est un acide métamolybdique de formule $(\text{Mo}_4 \text{O}_{13}) \text{H}_2$. La cryoscopie de l'acide métatungstique et le calcul des coefficients d'activité, selon LEWIS, indiquent que l'acide métamolybdique s'éloigne beaucoup plus d'un électrolyte fort que l'acide métatungstique.

Nos résultats expérimentaux pour le paramolybdate d'ammonium sont en désaccord avec la formule de Rosenheim en Mo_{12} et conduisent à la formule de Delafontaine $(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) 6 (\text{NH}_4)$. Le rayon moyen serait de 9 angströms. Aux concentrations inférieures à 0,006 M il y a dissociation de l'anion, ce qui s'explique bien par l'hypothèse de la formation des ions 3MoO_4 , Mo_4O_{13} , 2H .

Le paramolybdate de sodium fournit les mêmes résultats et présente la même dissociation en solution étendue.

3. — Une étude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique eau-chlorure d'ammonium où le cation n'a pas d'effet cryoscopique, a été entreprise à l'aide du même appareil, adapté à ces mesures. Les concentrations sont déterminées au polarimètre grâce à la formation d'un complexe actif de « Biot-Gernez ». La constante de l'eutectique, donnée par MULLER, est vérifiée avec le glucose.

On trouve que la dissociation de l'anion est plus avancée qu'en solution aqueuse.

La même étude, faite avec l'eutectique du nitrate d'ammonium, confirme ces résultats.

Avec le bicarbonate d'ammonium, la courbe des abaissments moléculaires est complètement différente, ce qui s'explique par une réaction chimique entre les deux sels.

Enfin, nous avons fait, parallèlement, la cryoscopie du paramolybdate de sodium dans l'eutectique du sel de Glauber. On constate toujours la même dissociation de l'anion. La valeur de l'abaissement moléculaire-limite confirme les résultats obtenus en solution aqueuse étendue.

4. — La détermination des concentrations à l'interféromètre nous a conduit à mettre au point la théorie de son fonctionnement. Le calcul nous a permis :

1° D'expliquer l'existence des discontinuités de la courbe d'éta-lonnage en lumière blanche.

2° De montrer que ces discontinuités pouvaient se produire dans un sens ou dans l'autre.

3° De calculer leurs positions exactes.

4° De montrer que les courbes qu'on obtiendrait en lumière monochromatique — si on savait trouver la frange centrale — ne seraient pas parallèles à celle déterminée en lumière blanche.

5° D'indiquer un mode correct de calcul de la différence d'indice solution-eau.

Enfin, nous avons montré qu'il y avait avantage à utiliser l'appareil en lumière hétérogène rouge.

Des valeurs numériques sont données pour le chlorure de potassium, l'acide métamolybdique et les paramolybdates de sodium et d'ammonium.

BIBLIOGRAPHIE

I. — L'évolution de la cryoscopie.

1. BLAGDEN. — *Ph. Tr. Roy. Soc. London*, 78 (1788), 409.
- 1 bis BLAGDEN. — *Ph. Tr. Roy. Soc. London*, 78 (1788), 460.
2. DESPRETZ. — *C. R.*, 5 (1837), 19.
3. DUFOUR. — *Bull. Soc. Vaud. S. N.* (1855); *Arch. Sc. phys. Genève*, 9 (1860), 5.
4. RÜDORFF. — *Pog. Annalen*, 114 (1861), 63 ; 116 (1862), 55 ; 122 (1864), 337.
5. DE COPPET. — *Ann. Chim. Phys.*, 4, 23 (1871), 366 ; 4, 25 (1872), 562 ; 4, 26 (1872), 98.
6. RAOULT. — *C. R.*, 87 (1878), 167.
7. RAOULT. — *C. R.*, 90 (1880), 865.
8. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 5, 20 (1880), 217.
9. RAOULT. — *C. R.*, 95 (1882), 1030.
10. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 5, 28 (1883), 133.
11. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 2 (1884), 66.
12. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 2 (1884), 99.
13. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 2 (1884), 115.
14. VAN'T HOFF. — *Kong. Sv. Vetén. Akad. Hand.*, 21 (1884), 43.
15. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 4 (1885), 401.
16. RAOULT. — *C. R.*, 101 (1885), 1056.
17. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 8 (1886), 317.
18. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 8 (1886), 289.
19. RAOULT. — *J. Phys.* (1886), 64.
20. RAOULT. — *Rev. Scient.* (1886), 683.
21. ARRHÉNIUS. — *Z. Physik. chem.*, 1 (1887), 631.
22. VAN'T HOFF. — *Z. physik. chem.*, 1 (1887), 481.
23. ARRHÉNIUS. — *Z. physik. chem.*, 2 (1888), 491.
24. BECKMANN. — *Z. phys. chem.*, 2 (1888), 644.
25. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 15 (1888), 375.
26. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 20 (1890), 297.

27. GRIFFITHS. — *J. Chem. Soc.*, 60 (1891), 251.
- 27 bis BECKMANN. — *Z. Phys. chem.*, 7 (1891), 323 ; *Z. Phys. chem.*,
21 (1896), 252 ; *Z. Phys. chem.*, 51 (1905), 329.
28. RAOULT. — *C. R.*, 114 (1892), 268.
29. LOOMIS. — *Phys. Rev.*, 1 (1893), 199.
30. JONES. — *Ann. Physik.*, 53 (1894), 392.
31. WILDERMANN. — *Z. Phys. chem.*, 15 (1894), 3.
32. LOOMIS. — *Wied. Ann.*, 51 (1894), 500.
33. LOOMIS. — *Phys. Rev.*, 1 (1894), 274.
34. NERNST-ABEGG. — *Z. Phys. chem.*, 15 (1894), 681.; *Traité
Chim. génér.*, 2^e édit. franç., 1 (1924).
35. ROLOFF. — *Z. Phys. chem.*, 18 (1895), 572.
36. PONSOT. — *C. R.*, 118 (1895), 977.
37. LEDUC. — *J. Phys.*, 3,4 (1895), 162.
38. JONES. — *Z. Phys. chem.*, 18 (1895), 283.
39. RAOULT. — *C. R.*, 122 (1896), 1315.
40. RAOULT. — *C. R.*, 123 (1896), 475.
41. LOOMIS. — *Phys. Rev.*, 4 (1896), 273.
42. ABEGG. — *Z. Phys. chem.*, 20 (1896), 207.
43. WILDERMANN. — *Z. Phys. chem.*, 19 (1896), 63.
44. RAOULT. — *C. R.*, 124 (1897), 851.
45. LOOMIS. — *Phys. Rev.*, 4 (1897), 273.
46. RAOULT. — *C. R.*, 124 (1897), 885.
47. RAOULT. — *C. R.*, 125 (1897), 751.
48. PONSOT. — *Ann. Chim. Phys.*, 7, 10 (1897), 79.
49. RAOULT. — *Z. Phys. chem.*, 27 (1898), 617.
50. ABEGG. — *Wied. Ann.*, 64 (1898), 486.
51. WILDERMANN. — *Z. Phys. chem.*, 30 (1899), 508.
52. RAOULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 16 (1899), 162.
53. LOOMIS. — *Phys. Rev.*, 9 (1899), 257.
54. RAOULT. — *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1899), 21.
55. RAOULT. — *Rev. Scient.*, 4, 14 (1900), 225.
56. CHROUSTCHOFF. — *C. R.*, 131 (1900), 883.
57. ARRHÉNIUS. — *Z. Phys. chem.*, 36 (1901), 28.
58. ARRHÉNIUS. — *Z. Phys. chem.*, 37 (1901), 315.
59. NERNST. — *Z. Phys. chem.*, 36 (1901), 596.
60. CHROUSTCHOFF. — *Chem. Zentr.*, 1 (1902), 1390.
61. PRYTZ. — *Ann. Physik.*, 7 (1902), 888.
62. HAUSRATH. — *Ann. Physik.*, 9 (1902), 522.
63. OSAKA. — *Z. Phys. chem.*, 41 (1902), 560.
64. WALKER-ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 24 (1902), 363.
65. RICHARDS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 25 (1903), 291.
66. RICHARDS. — *Z. Phys. chem.*, 44 (1903), 563.

67. JAHN. — *Z. Phys. chem.*, 50 (1905), 129.
68. BARNES ARCHIBALD M. INTOSH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 27 (1905), 47.
69. BJERRUM. — *Kgl. Da. Viden. Sels.*, 4 (1906), 1.
70. JAHN. — *Z. Phys. Chem.*, 59 (1907), 127.
71. FOX. — *Tr. Far. Soc.*, 5 (1909), 68.
72. BEDFORD. — *Proc. Roy. Soc.*, 83 A (1910), 454.
73. NOYES et FALK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 32 (1910), 1026.
74. MOULIN. — *J. Chim. Phys.*, 8 (1910), 301.
75. DIXON. — *Proc. Roy. Soc.*, 13 (1911), 49.
76. FLÜGEL. — *Z. Phys. Chem.*, 79 (1912), 577.
77. NOYES et FALK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 34 (1912), 485.
78. ROTH. — *Z. Phys. Chem.*, 79 (1912), 599.
79. ARRHÉNIUS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 34 (1912), 353.
80. MILNER. — *Phil. Mag.*, 25 (1913), 742.
81. L. H. ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915), 481.
82. L. H. ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915), 1181.
83. HALL-HARKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916), 2658.
84. RODEBUSH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918), 1204.
85. GHOSH. — *J. Chem. Soc. London*, 113 (1918), 790.
86. DEBYE-HÜCKEL. — *Physik. Z.*, 24 (1923), 185.
87. RANDALL-VANSELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924), 2418.
88. ELLIOT. — *J. Phys. Chem.*, 28 (1924), 611.
89. HOVORKA-RODEBUSH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925), 1614.
90. DEBYE-HÜCKEL. — *Physik. Z.*, 26 (1925), 93.
91. RANDALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926), 2512.
92. BJERRUM. — *Kgl. Dans. Vid. Sels.*, 9 (1926), 1.
93. RANDALL-SCOTT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927), 647.
94. CHADWELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927), 2795.
95. GRONWALL-LA-MER-SANDVED. — *Physik. Z.*, 29 (1928), 358.
96. L. EBERT-J. LANGE. — *Z. Phys. Chem.*, 139 A (1928), 584.
97. DEBYE-FALKENHAGEN. — *Physik. Z.*, 29 (1928), 401.
98. REDLICH-LENGYEL. — *Z. Phys. Chem.*, 132 A (1928), 189.
99. WESOE. — *Physik. Z.*, 30 (1929), 412.
100. GETMAN. — *J. Phys. Chem.*, 33 (1929), 1781.
101. E. LANGE-MONHEIM. — *Z. Phys. Chem.*, 149 A (1930), 65.
102. KARAGUNIS-HAWKINSON-DAMKÖLHER. — *Z. P. C.*, 151 A (1930), 433.
103. L. EBERT-J. LANGE. — *Z. Phys. Chem.*, 149 A (1930), 389.
104. ROBERTSON-V. K. LA MER. — *J. Phys. Chem.*, 35 (1931), 1953.
105. GRONWALL-LA-MER-GREIFF. — *J. Phys. Chem.*, 35 (1931), 2245.
106. SCATCHARD-JONES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), 2696.

107. SCATCHARD-PRENTISS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933), 4355.
108. ONSAGER. — *Chem. Rev.*, 13 (1933), 17.
109. JÖRN LANGE. — *Z. Phys. Chem.*, 168 A (1934), 147.
110. JÖRN LANGE. — *Z. Phys. Chem.*, 177 A (1936), 193.
111. H. MULLER. — *Ann. Chim.*, 8 (1937), 143.
112. Y. DOUCET. — *C. R.*, 208 (1939), 577.

Cryoscopie en milieu salin.

113. LÖWENHERZ. — *Z. Phys. Chem.*, 18 (1895), 71.
114. LIVINGSTONE-MORGAN-BENSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 29 (1907),
1168; *Z. an. Chem.*, 55 (1907), 262.
115. LIVINGSTONE-MORGAN-OWEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1908),
168; *Z. an. Chem.*, 29 (1907), 1439.
116. GOOLDWIN-KALMUS. — *Phys. Rev.*, 28 (1909), 1.
117. BOUTARIC. — *C. R.*, 153 (1911), 876.
118. LEENHARD-BOUTARIC. — *C. R.*, 154 (1912), 113; *Bul. Soc.
Chim.*, 13 (1913), 651.
119. DARMOIS-PERRIN. — *C. R.*, 177 (1923), 762.
120. E. DARMOIS. — *Bul. Soc. fr. Phys.*, 285 (1923).
121. BOUTARIC-CHAUVENET-NABOT. — *C. R.*, 178 (1924), 571.
122. PIERRET. — *Bul. Soc. Chim.*, 39 (1926), 590.
123. E. DARMOIS-CESSAC. — *C. R.*, 191 (1930), 1091.
124. E. DARMOIS-CHALIN. — *C. R.*, 195 (1932), 786.
125. E. DARMOIS. — *Bul. Un. des phys.*, 260 (1933), 193.
126. BOUTARIC. — *Bul. Un. des phys.*, 330 (1940), 98.

II. — *Cryoscopie en solution aqueuse.*

127. VALLEAUX. — *Dipl. Et. Sup.* Paris (1932).
128. M^{lle} QUINTIN. — *Activité et inter. ion.*, Hermann (1935).
129. E. DARMOIS. — *Progrès réc. dans l'étude des solut. électrol.*
Hermann (1939).
130. M^{lle} MURGIER. — *C. R.*, 208 (1939), 583.
131. E. DARMOIS-DOUCET-MURGIER. — *C. R.*, 208 (1939), 750.
132. TRAVERS. — *Traité de Ch. gén. P. Pascal*, XI, 66.
133. M^{lle} MURGIER-DOUCET. — *C. R.*, 208 (1939), 1585.
134. ROSENHEIM. — *Z. anorg. chem.*, 34 (1903), 434.
135. MAZZUCHELLI-ZANGRILLI. — *Gaz. chim. ital.*, 40, II (1910), 49.
136. HONNELAITRE. — *Ann. de chim.*, 10, 3 (1925), 5.
137. M^{lles} CORDIER-MURGIER-THÉODORESCO. — *C. R.*, 211 (1940), 28.
138. COPAUX. — *Ann. de chim.*, 26 (1912), 22.

- 139. SOBOLEFF. — *Z. an. Chem.*, 12 (1896), 16.
- 140. LEWIS. — *Therm. and the free energ. chim. sub.* New-York (1923).
- 141. DELAFONTAINE. — *Arch. Sc. phys. et Nat.*, 2, 23 (1865), 14.
- 142. ROSENHEIM. — *Z. an. Chem.*, 96 (1916), 147.
- 143. TRAVERS-MALAPRADE. — *Bul. Soc. chim.*, 39 (1926), 1560.
- 144. KLASON. — *Ber.*, 34 (1901), 153.
- 145. PERRIN. — *C. R.*, 177 (1923), 762.
- 146. E. DARMOIS. — *J. de Phys.*, VIII, 1 (1941), 2.
- 147. E. DARMOIS. — *Bul. Soc. chim.*, 39 (1926), 1515.

III. — Cryoscopie dans un eutectique.

- 148. E. DARMOIS. — *Bul. Soc. chim.*, 39 (1926), 723.
- 149. RODEBUSH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918), 1208.
- 150. MONDAIN-MONVAL. — *C. R.*, 176 (1923), 889.
- 151. GUTHRIE. — *Phil. Mag.*, 4, 49 (1875), 269.
- 152. JANECKE. — *Z. electrochemie*, 35 (1929), 332.
- 153. BERKELEY. — *Phil. Trans.*, 203 A (1904), 209.
- 154. CHRÉTIEN. — *Ann. de chim.*, 12 (1929), 143.

IV. — Mesures interférométriques.

- 155. SIERTSEMA. — *Diss. Groningen* (1890).
 - 156. HALLWACHS. — *Ann. Phys.*, 121, 47 (1892), 380.
 - 157. LORD RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc.*, 59 (1896), 203.
 - 158. F. HABER-F. LÖWE. — *Z. angew. Chem.*, 23 (1910), 1393.
 - 159. MARC. — *Chem. Zeit.* (1912), 537.
 - 160. GANS-BOSE. — *Z. Instr.*, 36 (1916), 137.
 - 161. BRODSKY-SCHERSCHEWER. — *Z. Phys. Chem.*, 155 A (1931), 417.
 - 162. BRODSKY-FILIPPOVA. — *Z. Phys. Chem.*, 23 B (1933), 399.
 - 163. GEFFCKEN-KRUIS. — *Z. Phys. Chem.*, 23 B (1933), 175 ; *Z. Phys. Chem.*, 166 A (1933), 16.
 - 164. CRIST-MURPHY-UREY. — *J. Chem. Phys.*, 2 (1934), 112.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Absorption et Dispersion anormale aux fréquences hertziennes

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Gilbert GIDEL.

